UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTE MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1965 — N° 3

DOSAGE DU SILICIUM PAR EXCITATION DIRECTE DE SON SPECTRE CARACTÉRISTIQUE DE RAYONS X ET PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'ÉTAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le lundi 13 décembre 1965

PAR

Christian FLOHIC

PHARMACIEN DES TROUPES DE MARINE

Né à Porspoder (Finistère), le 30 septembre 1938

Examinateurs de la thèse :

MM. P. BLANQUET, professeur ..... *Président*

J. DUHAMEL, professeur ..... *Juges*

R. CASTAGNOU, professeur ..... *Juges*

J. MASQUELIER, professeur ..... *Juges*

1965

DOSAGE DU SILICIUM PAR EXCITATION DIRECTE DE SON SPECTRE CARACTÉRISTIQUE DE RAYONS X ET PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTE MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1965 — N° 3

DOSAGE DU SILICIUM PAR EXCITATION DIRECTE DE SON SPECTRE CARACTÉRISTIQUE DE RAYONS X ET PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'ÉTAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le lundi 13 décembre 1965

PAR

Christian FLOHIC

PHARMACIEN DES TROUPES DE MARINE

Né à Porspoder (Finistère), le 30 septembre 1938

Examinateurs de la thèse :

MM. P. BLANQUET, professeur ..... *Président*

J. DUHAMEL, professeur ..... *Juges*

R. CASTAGNOU, professeur ..... *Juges*

J. MASQUELIER, professeur ..... *Juges*

1965

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1965 — N° 3

DOSAGE DU SILICIUM PAR EXCITATION DIRECTE DE SON SPECTRE CARACTÉRISTIQUE DE RAYONS X ET PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'ÉTAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le lundi 13 décembre 1965

par

Christian PLONIS

Diplômé des Hautes Études de Maîtrise

Né à Pessac-sur-Dordogne (Gironde) le 20 septembre 1938

Président : MM. P. BLANQUET, professeur

Juges : J. DUHAMEL, professeur
R. CASTAGNOL, professeur
J. MASQUELIER, professeur

Directeur de la Thèse

1965

A MON PERE ET A MA MERE

En témoignage de mon affection et de ma profonde reconnaissance.

A MA FEMME

A MON FILS
A MA FILLE

avec toute mon affection.

A MES FRERES ET SOEUR

A MES BEAUX-PARENTS

A TOUTE MA FAMILLE

A MES AMIS

A MES CAMARADES DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE MEDICALE

AU TECHNICIEN DESLANNE
dont le concours m'a été si précieux.

A MESDEMOISELLES MARCASSIN ET POUQUEROU
pour leur gentillesse et leur dévouement.

A NOS JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. DUHAMEL

Professeur sans Chaire (Physique)
Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique
Officier des Palmes Académiques
Chevalier de la santé publique

Vous nous avez guidé tout au long de ce travail, nous faisant bénéficier de votre grand savoir et nous prodigant vos conseils avec une rare amabilité. Toujours disponible, vous nous avez été d'un grand secours.

Croyez, Monsieur le Professeur, à l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. CASTAGNOU

Professeur de Toxicologie et hygiène appliquée
Pharmacien des Hôpitaux psychiatriques
Membre de l'Académie de Pharmacie
Officier des Palmes académiques
Chevalier dans l'Ordre national du Mérite

Vous nous faites l'honneur de siéger dans notre jury de Thèse. Soyez assuré, Monsieur le Professeur, de notre profonde reconnaissance.

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. MASQUELIER

Professeur de Matière médicale
Docteur ès Sciences
Officier des Palmes académiques

Vous avez bien voulu accepter de juger notre travail. Qu'il nous soit permis, pour l'honneur que vous nous faites, de vous témoigner nos sentiments sincères de gratitude.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. BLANQUET

Professeur de Physique nucléaire appliquée et radiobiologie
Docteur ès Sciences physiques
Officier des Palmes académiques
Médaille de vermeil du Service de santé de la Marine
Visiting professor de l'Université de Californie - BERKELEY- U.S.A.

Nous vous prions de bien vouloir trouver ici, pour l'honneur que vous nous faites en présidant cette thèse, l'expression de notre reconnaissance et de notre profond respect.

DOSAGE DU SILICIUM PAR EXCITATION DIRECTE DE SON SPECTRE CARACTERISTIQUE DE RAYONS X et PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X

I N T R O D U C T I O N

Nous nous proposons de décrire ici les deux techniques que nous avons utilisées pour le dosage du silicium et de donner les résultats relatifs à ces deux techniques.

Nous verrons tout d'abord le dosage du silicium par excitation directe de son spectre caractéristique de rayons X, puis nous parlerons des résultats obtenus par fluorescence aux rayons X.

1ère PARTIE

DOSAGE DU SILICIUM PAR EXCITATION DIRECTE DE SON SPECTRE CARACTERISTIQUE DE RAYONS X

I - Principe du dosage

II - Technique spectrographique

III - Corrections et méthodes statistiques

IV - Résultats

I - PRINCIPE DU DOSAGE

Seuls les électrons dont l'énergie cinétique est supérieure à une certaine quantité W_o, qu'on appelle travail d'extraction, sont émis par le filament. Ces électrons accélérés par une différence de potentiel V vont bombarder l'anode ; celle-ci est, dans notre technique, une pastille constituée par une dispersion de silicium en poudre dans du graphite pour analyse spectrographique.

Certains de ces électrons se transformeront en photons X, d'énergie $h\nu$ ou $h\frac{c}{\lambda}$.

ν étant la fréquence du rayonnement

λ sa longueur d'onde

h la constante de PLANCK = $6,625.10^{-34}$ J.s

c la vitesse de la lumière.

Cela se produira selon deux mécanismes :

1°) Emission de rayonnement par freinage :

C'est l'équivalent d'un rayonnement blanc ; son spectre est continu. C'est d'ailleurs ce que nous appelerons le fond continu, celui-ci ne dépendant que des conditions électriques de l'excitation.

2°) Rayonnement caractéristique :

Les photons ainsi produits forment un spectre de raies qui tranche sur le fond continu et est caractéristique des atomes de l'anode, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas des combinaisons chimiques dans lesquelles est engagé l'élément émetteur.

La reconnaissance de ces raies caractéristiques et l'intensité du rayonnement X émis permettent une analyse de l'anode qualitative et quantitative. Notre travail a uniquement porté sur l'analyse quantitative.

Les dernières années ont vu un effort pour essayer d'obtenir des formules et des lois concernant l'émission de raies caractéristiques à partir d'anticathodes épaisses. Bien entendu, c'est le développement du dosage par émission caractéristique qui a motivé cet effort.

WORTHINGTON et TOMLIN, en 1956, ont présenté une discussion théorique du problème et calculé le nombre de quanta $k\alpha$ émis par une anticathode épaisse pour chaque électron incident. Une théorie modifiée a été donnée par ARCHARD (1960) et une autre par METCHNIK et TOMLIN (1963). Ces théories utilisaient la théorie de LEWIS sur la diffusion multiple des électrons. Ces

auteurs ont comparé les résultats de leurs théories et de la première théorie (Worthington et Tomlin) aux mesures expérimentales pour l'argent, le cuivre et le chrome. Cela montra que la théorie de METCHNIK et TOMLIN conduit à un accord raisonnable entre le calcul et l'expérience.

Malheureusement, dans ces théories il faut tenir compte :

1°) des retours en arrière (backscatter) des électrons dans l'anticathode.

2°) du champ de lluorescence de la raie K (effet AUGER)

3°) de l'excitation indirecte de la raie K par le fond continu toujours présent.

4°) de la proportion de la raie $K\alpha$ dans la raie K totale.

En 1963, CAMPBELL étudiant ces lois et les comparant aux mesures sur l'aluminium, trouva une discortance notable.

TOMLIN a repris la question en 1964 et trouve un bon accord pour les éléments dont le nombre atomique est compris entre 4 et 47. A sa grande surprise d'ailleurs, il s'est aperçu que l'accord est le meilleur pour le beryllium pour lequel les données sont pourtant les plus incertaines. Nous pouvons donc considérer que c'est la théorie de TOMLIN qui donne les meilleurs résultats. Cependant la formule qu'il obtient est très compliquée et nous n'avons pas cherché à l'utiliser ou à la vérifier.

Pour fixer les idées,disons que lorsque le numéro atomique Z de l'élément est compris entre 5 et 9, les résultats les meilleurs sont obtenus pour un voltage accélérateur de

$$0,5\ (Z - 1)^2 \text{ et } 0,6\ (Z - 1)^2$$

et atteint environ

$$9.10^{13}\ Z^{3/2}$$ photons par coulomb incident, par stéradiant, c'est-à-dire

$$1,45.\ 10^{-5}\ Z^{3/2}$$ photons par électron incident et par stéradiant.

Suivant cela, le meilleur voltage accélérateur pour le dosage du silicium par émission caractéristique serait 0,5.169 c'est-à-dire environ 85 KV. (Le numéro atomique du silicium est égal à 14).

Ce résultat est en contradiction apparente avec ce que disent les livres classiques de cristallographie, mais ceux-ci semblent se référer au phénomène de fluorescence et non à l'excitation directe.

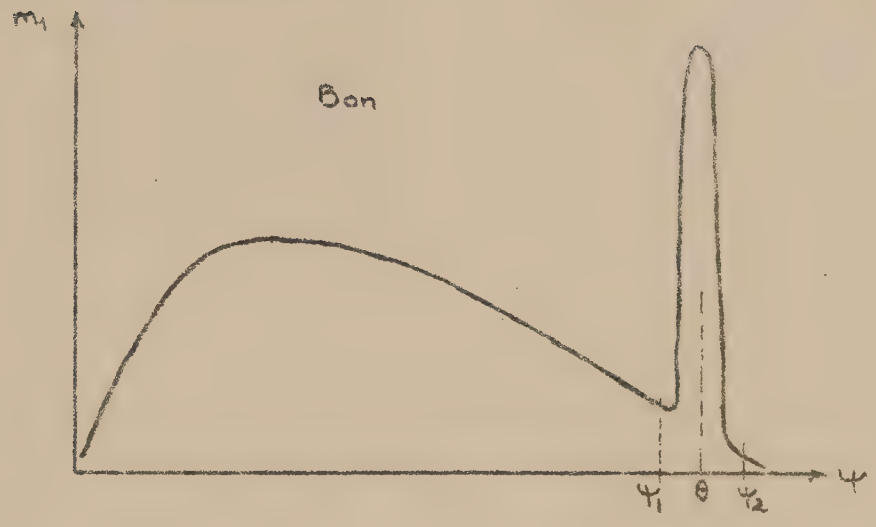
Le silicium a un nombre de masse de 28 et un numéro atomique égal

à 14. Il s'agit donc d'un élément très léger à la limite de performance des appareils de dosage utilisés, et cela nous oblige à nous servir d'un montage auxiliaire appelé canal à vide.

Son rayonnement caractéristique est assez riche, mais seule sert au dosage la raie Kα qui est la raie la plus importante. Celle-ci comporte des photons dont la longueur d'onde est de 7,111 Å et dont l'énergie est 1,740 KeV. Sa tension minimale d'excitation est 1,84 kV. Cette raie est de plus, loin du maximum du fond continu comme l'enregistrement nous l'a montré. Il ne faut en effet pas oublier que le bruit de fond sévit aussi pour la longueur d'onde 7,111 Å et on a intérêt à choisir une raie de dosage loin de son maximum (Fig. I- 1). L'intensité de cette raie Kα augmente avec la concentration c du silicium : le nombre de photons reçus est approximativement proportionnel à c et un diagramme représentant ce nombre en fonction de c doit donner une droite. Notre expérimentation a d'ailleurs eu pour but l'obtention d'un graphique représentant le nombre de photons détectés en fonction du taux de silicium contenu dans la pastille. La courbe obtenue sera la courbe d'étalonnage de l'appareil pour le dosage de l'élément précité.

Cette méthode est intéressante car elle nécessite très peu de matière et celle-ci est récupérable (dosage non destructif).

* * *



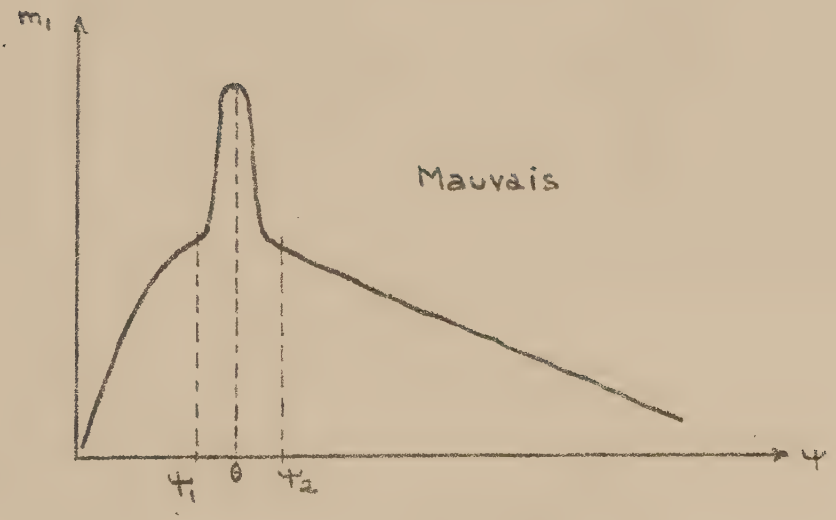


Fig. I - 1

II - TECHNIQUE SPECTROGRAPHIQUE

On utilise le dispositif suivant :

Un filament émet des électrons qui sont accélérés par une différence de potentiel établie entre le filament et l'anticathode, celle-ci contenant le corps à doser. Le rayonnement émis est envoyé sur un spectrographe à rayons X, à cristal tournant (utilisant la loi de BRAGG) et le spectre caractéristique du silicium est repéré sur un goniomètre et mesuré à l'aide d'un compte-photons.

Nous parlerons tout d'abord du cristal qui permet de dégager la raie caractéristique du rayonnement polychromatique obtenu, puis du compteur qui permet d'apprécier l'importance de la raie et donc de pratiquer le dosage de l'élément, enfin nous dirons comment se fait l'expérimentation.

Monsieur SENTENAC-ROUMANOU (H) a étudié le cristal et son fonctionnement, et divers compteurs dans sa thèse : "Dosage par fluorescence aux rayons X. Premiers essais d'application aux cas de l'arsenic et du baryum, 20 novembre 1964 - BORDEAUX", et c'est la raison pour laquelle nous ne verrons dans le détail que le protocole expérimental.

A) LE CRISTAL

On isole un pinceau de rayonnement à l'aide d'une fente de SOLLER et on le fait tomber sur un cristal. Soit θ l'angle que fait le rayon incident avec la face d'entrée de ce cristal de distance interéticulaire d (fig. II 1 et II 2)

La condition pour qu'il y ait pseudo-réflexion de Bragg est :

$$2\,d\,\sin\theta = K\lambda \quad (1)$$

où K est un nombre entier.

On doit en principe, choisir le cristal de distance interéticulaire la plus petite, compatible avec la longueur d'onde à édudier sous réserve que son pouvoir réflecteur y soit bon ; ou encore à petit λ, petit d.

Nous avions à notre disposition des cristaux de fluorure de lithium, de quartz et de gypse. Les deux premiers nous donnaient en faisant K = 1 dans (1) des valeurs supérieures à 1 pour sin θ, leurs distances interéticulaires étant trop petites (respectivement 2,01 Å et 3,34 Å). Nous avons donc utilisé le gypse qui a une distance interéticulaire de 7,58 Å ce qui donne $\theta \# 28°$ (exactement 27°58'25") cela pour K = 1, c'est-à-dire pour un spectre de 1er ordre.

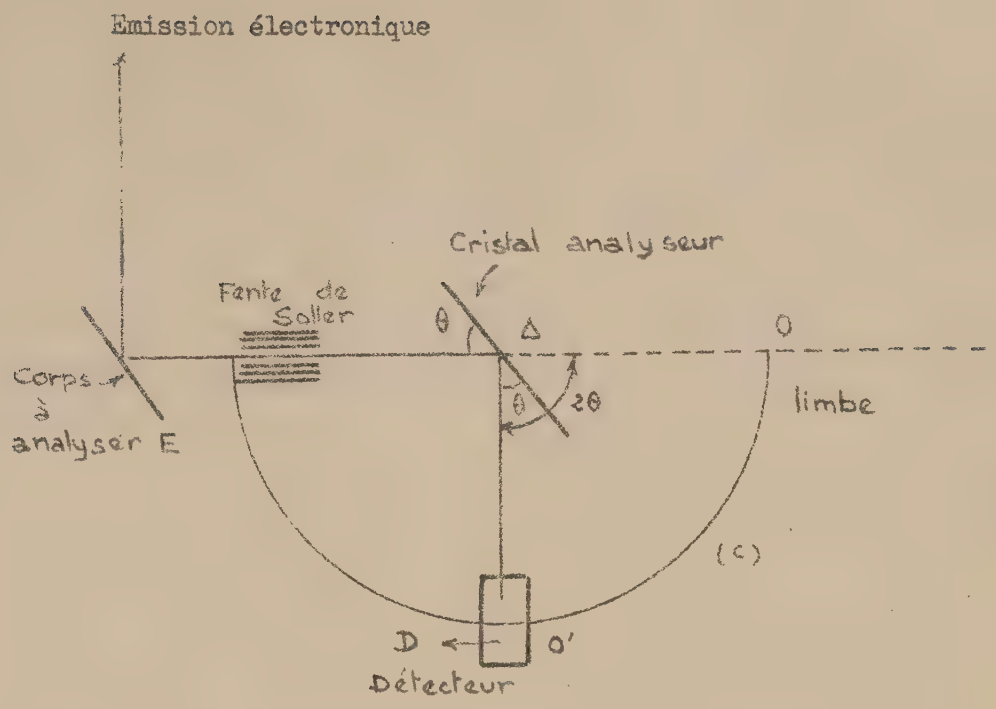


Fig. II- 1.

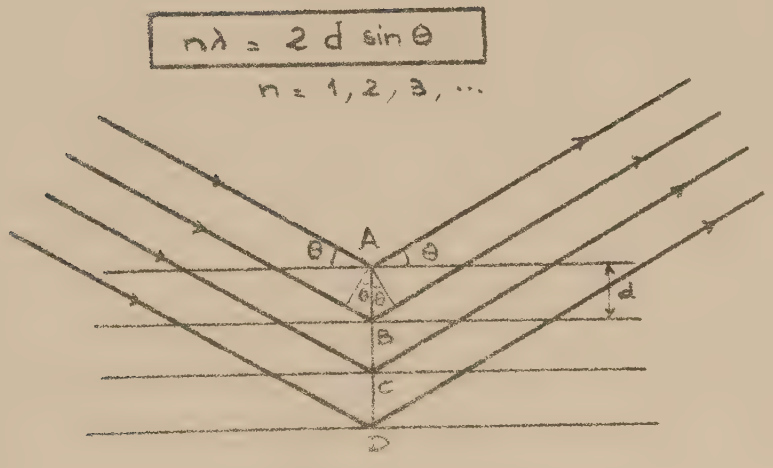


Fig. II-2.

Influence de la forme de la face d'entrée du cristal (fig.II - 3)

Un faisceau parallèle subissant la réflexion sur la face d'entrée du cristal, qui est verticale, restera parallèle si celle-ci est plane. Pour obtenir sa focalisation on donne une certaine courbure au cristal analysant - (son rayon de courbure est le double de celui du cercle de focalisation). Cependant cette focalisation n'est pas parfaite.

Pour notre part, nous avons utilisé un cristal de gypse de rayon de courbure égal à 500 mm (R 500) car c'est celui pour lequel la focalisation géométrique est optimale.

Remarque : un cristal courbe ne peut servir en balayage du spectre. En revanche, si on le peut, on doit s'en servir dans les mesures "arrêtées".

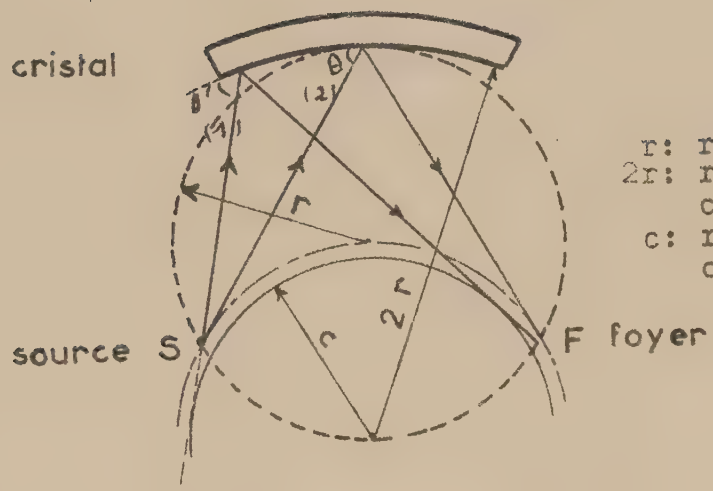
B) - LE DETECTEUR (Fig. II-4)

C'est un compte-photons, un compteur qui marquera un coup lorsqu'un photon y pénètrera. Les compteurs se caractérisent par leur domaine de sensibilité, leur rendement, qui est le rapport du nombre de coups marqués au nombre de photons effectivement reçus, et leur temps mort τ qui est l'intervalle de temps pendant lequel les photons peuvent pénétrer dans le compteur sans l'actionner et de ce fait, sont perdus. Comme nous avons utilisé un compteur proportionnel à flux gazeux, mélange d'argon (9 parties) et de méthane (1 partie) celui-ci assurant les propriétés auto-coupeuses, ce temps τ s'efface durant le temps de résolution τ' de l'échelle de comptage ($\tau < \tau'$), échelle qui suit le détecteur et comptabilise les coups.

Ce compteur (Fig.II-1) est mobile sur le cercle (C) de centre Δ. Nous voyons sur la figure que l'angle $O\Delta D$ est égal à 2θ et pour éviter une division par 2, un quadrant du limbe de (C) est divisé en 45°. On a donc θ par simple lecture.

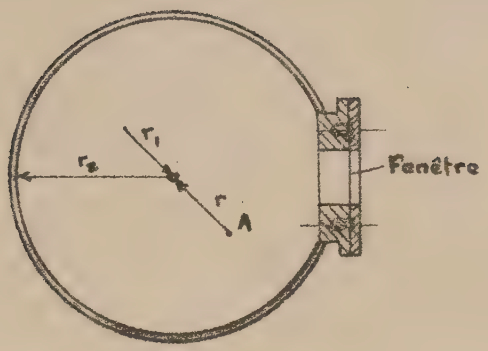
Le compteur proportionnel répond à un photon par une impulsion électrique dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie photonique. Mais la hauteur des impulsions étant très faible, un amplificateur est indispensable.

L'échelle de comptage est muni d'un discriminateur dont le rôle est assez différent de celui qu'il joue en mesure de radio-isotopes, car il ne permet pas d'éliminer le bruit de fond qui a la même énergie que le rayonnement caractéristique. Le discriminateur diminue le bruit de fond d'origine extrinsèque et les raies parasites mais il n'affaiblit pas le bruit de fond dû à l'anode.(Fig. II-7). Nous verrons plus loin que cela nécessite un traitement statistique approprié.

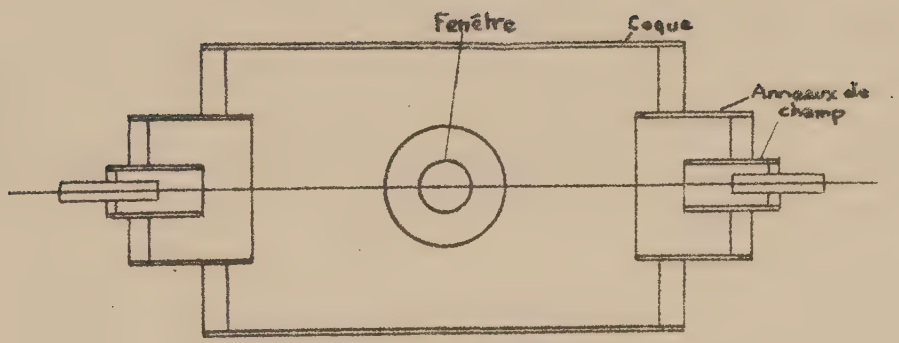


r: rayon du cercle focal
2r: rayon de courbure du cristal
c: rayon du cercle focal correspondant à (I).

Fig. II-3.



Section d'un compteur proportionnel.



Coupe longitudinale d'un compteur proportionnel.

Fig. II-4.

C - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'anode en cuivre possède 6 emplacements destinés à recevoir les différentes pastilles. C'est donc une anode à anticathodes multiples, chaque pastille jouant le rôle d'une anticathode. Il nous faut d'abord préparer ces pastilles, enregistrer le spectre du silicium et ce n'est qu'ensuite que nous ferons les mesures.

1°) Préparation des pastilles :

La pastille est donc une dispersion de silicium à concentration donnée dans du graphite.

Nous pesons une certaine quantité de silicium en poudre et le complément de graphite, pour obtenir une dilution donnée, puis nous homogénéisons le mélange. Pour cela nous avons un broyeur-homogénéiseur composé d'un mortier et d'un pilon en agate, tous deux étant mus électriquement. Au bout de 12 heures environ nous arrêtons le broyeur.

Comme au tout début de notre travail nous ne possédions pas de broyeur-homogénéisateur nous avons utilisé les classiques pilon et mortier. (trituration manuelle). Mais les résultats ont été décevants. Il en a été de même avec le broyeur-homogénéiseur pour des temps plus courts (voir tableau IV, 2 et IV, 3).

On soumet alors une partie du mélange, déposée dans un moule cylindrique, à une pression de 3,3 tonnes par cm2 à l'aide d'une presse hydraulique. On revient à pression ordinaire et du moule nous sortons une pastille ronde qui, travaillée pour constituer l'anode, devient un parallélépidède rectangle d'environ 1,5 cm de long, 1,1 cm de large et 0,1 cm d'épaisseur ; cette pastille pèse approximativement 300 mg.

Pour une concentration donnée de silicium dans du graphite nous faisons généralement cinq pastilles et les mesures faites sur les dites pastilles montreront si oui ou non le mélange est homogène. Nos dosages n'auront de valeur que dans le premier cas. Pour préparer une nouvelle dilution, nous partons de ce qui nous reste de la présente dilution et nous ajoutons du graphite pur pour analyse en quantité voulue...

2°) Enregistrement

Le tube à rayons X étant alimenté sous une tension de 30 kV et une intensité de 0,1 mA, le vide obtenu par une pompe à palettes et par une pompe à diffusion de vapeur de mercure, nous avons procédé à l'enregistrement du spectre d'un mélange silicium-graphite à forte concentration en silicium.

Nous avons donc placé ce mélange sous forme de pastille à l'anode.

Le détecteur mobile alimenté sous 1300 V est prêt à recueillir en chacune de ses positions les photons correspondant à une longueur d'onde distincte. Pour chaque enregistrement nous avons fait un balayage très lent de 25 à 30°.

L'enregistrement nous montre (Fig. II - 5) que la raie Kα du silicium sort bien à 28°. De plus il nous montre qu'il n'y a pas d'autre raie dans cette région et que nous sommes loin du maximum du fond continu.

Dans le dosage, il faut dissocier ce qui est dû à la raie Kα du silicium et ce qui est dû à la raie parasite (fond continu). Pour cela, on fait une interpolation : soit une position $\psi 1$ juste avant la raie définie par $m_1 (\psi 1)$ nombre moyen de coups comptés à cet endroit, et $v_1 (\psi 1)$ variance de ces mêmes coups. De même ψ_2 juste après la raie définie par $m_1 (\psi_2)$ et $v_1(\psi_2)$ -(Fig. I - 1). Soit θ, l'angle repérant la position du détecteur pour la raie de mesure, θ étant le milieu du petit intervalle $\psi_1 - \psi_2$.

L'interpolation linéaire donne :

$$m_1 (\theta) = \frac{m_1 (\psi_1) + m_1(\psi_2)}{2} \qquad (2)$$

$$v_1 (\theta) = \frac{v_1 (\psi_1) + v_1 (\psi_2)}{2} \qquad (3)$$

Par conséquent, en mesurant $m_1 (\psi_1)$ et $m_1 (\psi_2)$ et les variances respectives, on obtient ce qui revient au fond continu à l'endroit précis où se trouve la raie de mesure et, par comparaison avec $M_1(\theta)$ et $V_1 (\theta)$ - nombre moyen de coups et variance sur la raie de mesure - ce qui revient à l'élément à doser.

Mais pour avoir le droit d'utiliser les formules (2) et (3), il faut que m_1 soit monotone et donc il faudra être loin du maximum du fond continu car c'est alors seulement que l'interpolation linéaire est possible. C'est une raison supplémentaire et importante pour fuir la zone angulaire du maximum/

Remarque : Il est nécessaire que ψ_1 et ψ_2 soient bien uniquement dans le fond continu. Seul l'enregistrement permet la détermination de ces deux positions. Pour notre part, nous nous sommes placés à 27°30' et 28°30'.

Les mesures (tableau IV - 1) nous ayant montré que le meilleur cristal courbe était le gypse R. 500, nous avons procédé à différents enregistrements avec ce cristal. La raie de mesure se dégage encore très

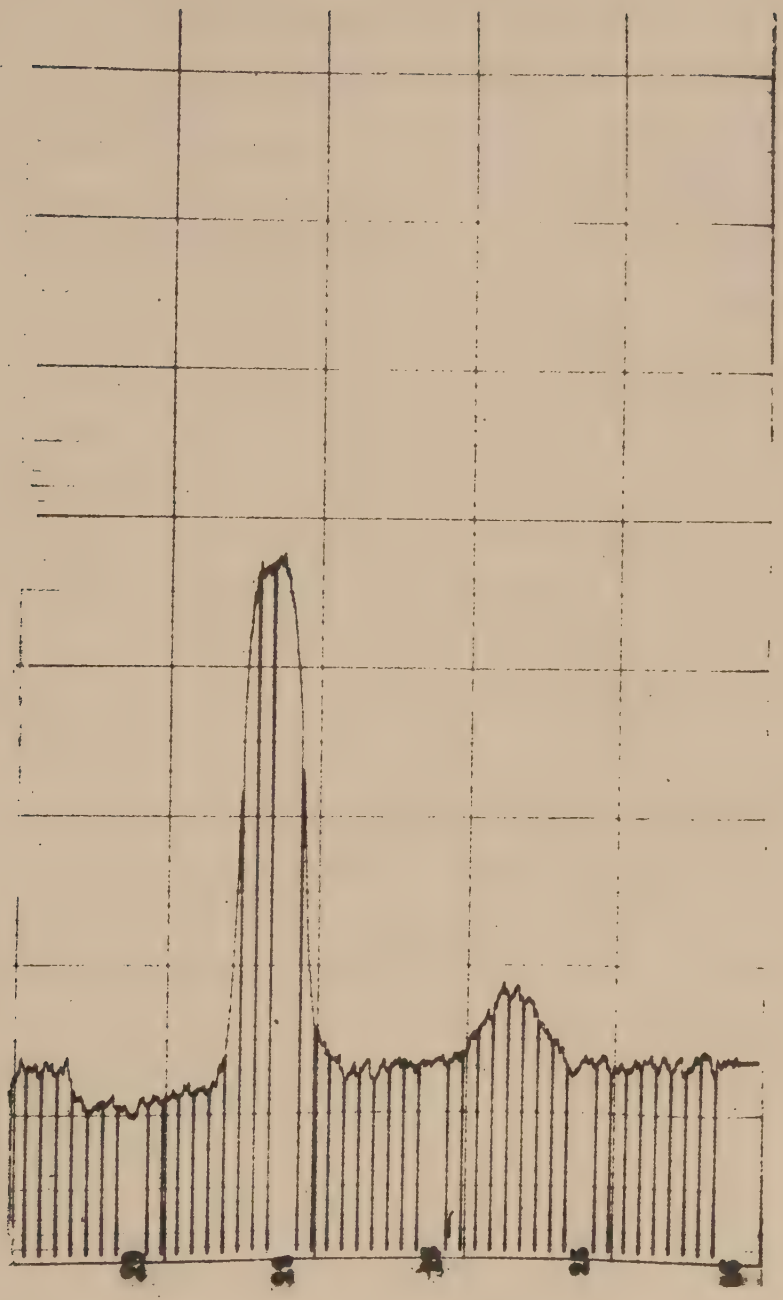


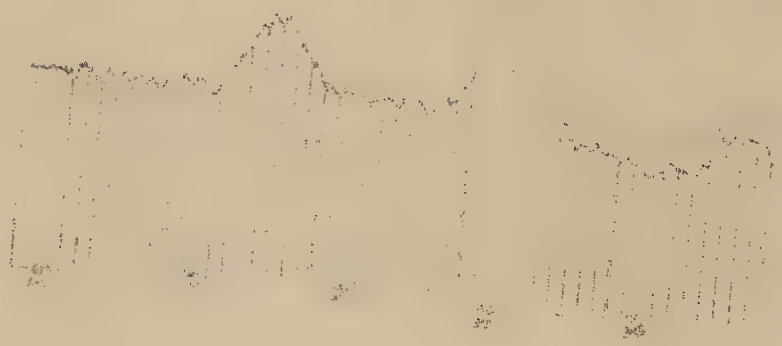
FIG. II - 5

Anticathode : pastille Si-graphite ($\frac{1}{6}$ Si) - Emission directe -

Cristal gypse R ∞ - Compteur proportionnel à flux gazeux (1 300 V).

Régime 30 KV, 0,1 mA. - Seuil 20 V - Intégrale - Sensibilité 10^3

Inertie 5.



bien pour une concentration de silicium égale à $\frac{1}{100}$ (Fig. II - 6).

Nous avons fait un dernier enregistrement après discrimination (Fig. II - 7). Nous nous sommes donc placés dans les conditions de dosage. Nous voyons que le bruit de fond n'est pas éliminé.

3°) Mesures

Nos premières mesures ont eu pour but le choix du meilleur rayon de courbure pour le gypse. Pour chacun de nos trois cristaux (R^{∞}, R 750 et R 500) nous avons fait 3 séries de 20 mesures, chaque mesure durant 10 secondes. Nous nous sommes placés à 28° (1ère série de mesures) angle correspondant à la raie Kα étudiée et à 27°30' et 28°30' (2ème et 3ème série de mesures) pour déterminer la part qui revient au fond continu à 28°. Nous avons fait les calculs et les corrections nécessaires et avons consigné nos résultats dans un tableau (IV - 1). Ce tableau nous montre que la focalisation géométrique est optimale pour le cristal R 500. Le rapport Pic sur fond continu est également le meilleur dans ce cas, c'est-à-dire que la focalisation se fait sentir davantage sur la raie de mesure que sur le bruit de fond. Ces deux arguments nous ont conduit à adopter le gypse de rayon de courbure égal à 500 mm comme cristal analyseur.

Nous avons alors fait les mêmes mesures pour les différentes pastilles aux différentes concentrations. Pour une pastille donnée à une concentration déterminée, nous faisions 20 mesures à 27°30', 20 mesures à 28° et 20 mesures à 28°30', soit 60 mesures en tout. Comme pour chaque titre de silicium, nous avions généralement 5 pastilles cela faisait 300 mesures pour l'étude d'une concentration. Celles-ci étaient faites assez rapidement (un après-midi) mais les calculs étaient assez longs et quant au broyage !...

Soient NB et VB la moyenne et la variance des coups comptés à 28°.

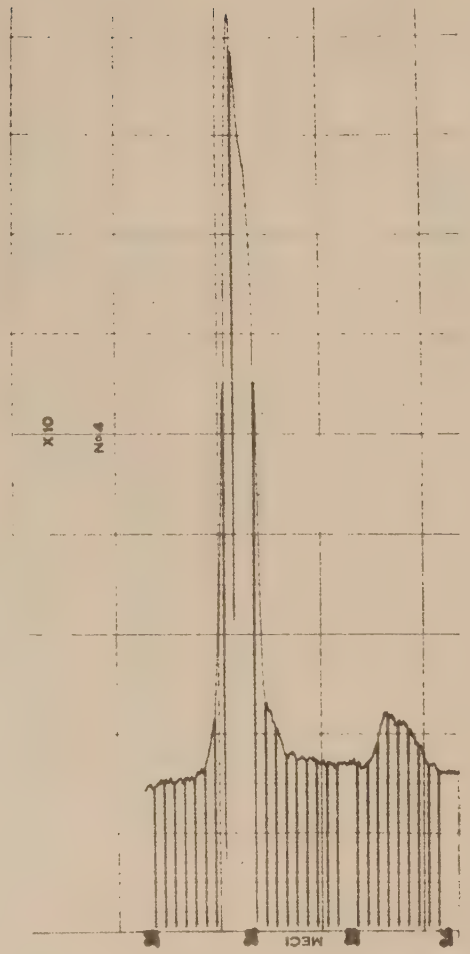
Il faut apporter des corrections à ces valeurs et, une fois les valeurs corrigées obtenues, interpréter celles-ci.

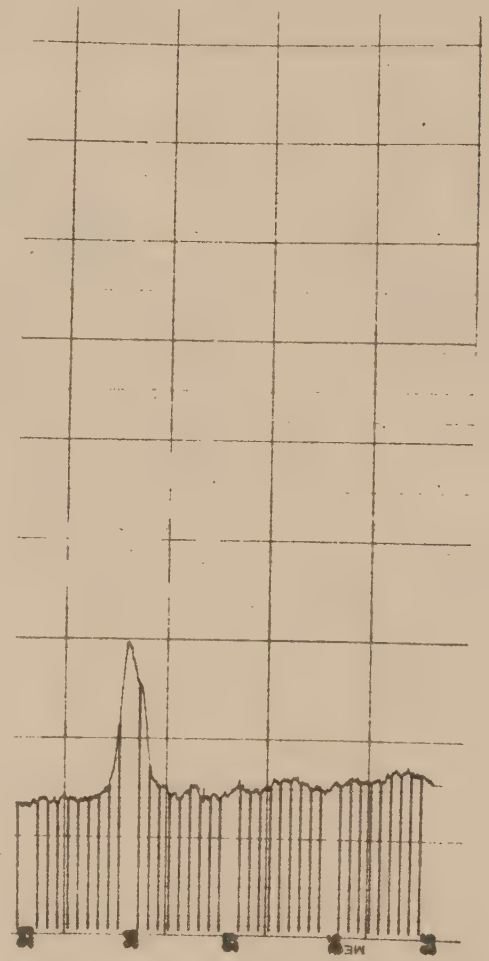
* * *

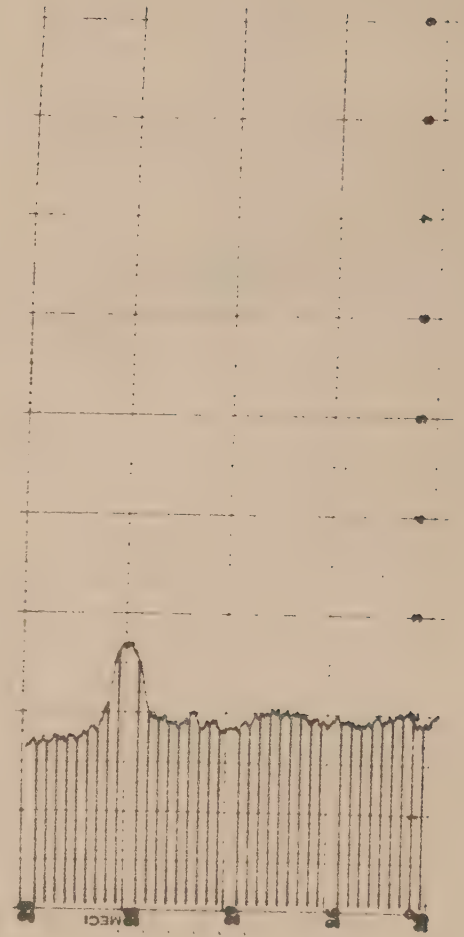
Echantillons à concentration croissante en Si : $\frac{1}{10} - \frac{1}{50} - \frac{1}{100}$

Gypse R 500 - Compteur P.F.G. 1 300 V.

Régime 30 KV. 0,1 mA - Intégrale - Seuil 20 V







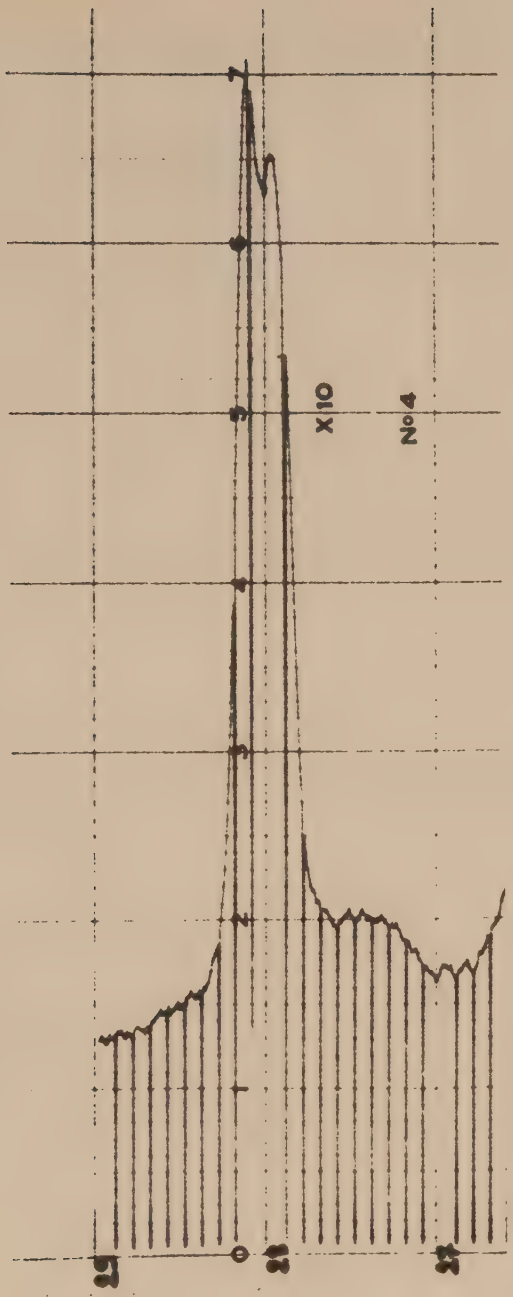


FIG. II - 7

Pastille à $\frac{1}{10}$ Si - Gypse R 500 - Compteur P.F.G. 1 300 V.

Emission directe - régime 30 KV,01 mA.

Discrimination : diff.-seuil 5 V, fenêtre 15 V - Atténuation 8 dB.

Sensibilité $3\text{-}10^2$ - inertie 5.

III - CORRECTIONS ET METHODES STATISTIQUES

A) - CORRECTIONS

Disons tout d'abord que la correction du temps de résolution est inutile car les valeurs brutes trouvées (NB) sont toujours inférieures à 10^4 coups s^{-1}. Ces valeurs N_B et V_B doivent subir deux corrections :

1°) La première tient compte du mouvement propre du compteur de moyenne m et variance v.

Ce mouvement propre suit la loi de POISSON et m = v.

(Nos mesures ont montré que la valeur commune était 8.)

Cette correction donne deux nouvelles valeurs :

$$N_c = N_B - m$$

$$V_c = V_B + v = V_B + m.$$

De même m_1 et v_1, moyenne et variance du fond continu doivent subir cette correction.

$$m'_1 = m_1 - m$$

$$v'_1 = v_1 + m$$

2°) La seconde tient compte du bruit blanc de moyenne corrigée m'_1 et de variance corrigée v'_1.

$$M = N_c - m'_1 = N_B - m - m_1 + m = N_B - m_1$$

$$V = V_c + v'_1 = V_B + m + v_1 + m = V_B + v_1 + 2\,m$$

Nous avons donc déterminé les valeurs corrigées M et V à partir des données brutes N_B et V_B.

B) - METHODES STATISTIQUES

1°) Test d'homogénéité :

Le test d'homogénéité d'un ensemble d'échantillons repose sur l'analyse de la variance.

Si pour une pastille donnée on fait 20 mesures à 27°30', 20 mesures à 28° et 20 mesures à 28°30', la moyenne M corrigée se déduit des 20 résultats partiels $N_c - m'_1$; c'est-à-dire que si l'on a n pastilles à une concentration donnée, la moyenne générale $\overline{M}$ se déduira des 20 n résultats partiels.

La dispersion totale S^2t des résultats autour de cette moyenne est :

$$\Sigma (X - \overline{M})^2 = \Sigma X^2 - 20\ n\ \overline{M}^2$$

ΣX^2 étant la somme des carrés des nombres de coups trouvés dans les 20 n mesures.

Avec 20 n - 1 degrés de liberté puisque les 20 n valeurs de X sont liées par 1 relation : $\Sigma X = 20\ n\ \overline{M}$.

Cette dispersion totale S^2t est la somme de deux termes :

1°) S^2f qui est la somme des carrés des écarts entre les moyennes des n pastilles (M_1, M_2,... M_n) et la moyenne générale $\overline{M}$. C'est la dispersion factorielle.

$$S^2f = 20\ \left[(M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 + \dots M_n^2) - n\ \overline{M}^2\right]$$

avec n - 1 degrés de liberté puisque les n moyennes sont liées par 1 relation : $20\ (M_1 + M_2 + \dots M_n) = 20\ n\ \overline{M}$.

2°) S^2r qui est la dispersion résiduelle et est impubable seulement aux fluctuations fortuites.

$$S^2r = \Sigma X^2 - 20\ (M_1^2 + M_2^2 + \dots M_n^2)$$

avec 20 n - n soit 19 n degrés de liberté puisque les 20 n valeurs de X sont reliées par n relations :

$$\Sigma X_1 = 20\ M_1$$

$$\Sigma X_2 = 20\ M_2$$

$$\Sigma X_n = 20\ M_n$$

On fait alors l'hypothèse que les différences observées entre ΣX_1, ΣX_2... ΣX_n et entre M_1, M_2, ... M_n, sont dues à des fluctuations fortuites. On peut alors estimer de deux façons différentes la variance de la population :

- d'une part, à partir de S^2f :

$$Uf = \frac{1}{n-1}\ S^2f$$

(n - 1 étant le nombre de degrés de liberté concernant S^2f).

- d'autre part, à partir de S_r^2 :

$U_r = \frac{1}{19n}\ S_r^2$ (19 n étant le nombre de degrés de liberté concernant S_r^2).

Les deux estimations U_f et U_r sont indépendantes et si notre hypothèse est exacte elles ne devraient donc différer que dans la mesure permise par l'échantillonnage Nous avons donc à les comparer par le méthode de SNEDECOR.

On forme le rapport $\frac{U_f}{U_r}$ ou $\frac{U_r}{U_f}$ selon que Uf est supérieur ou non à U_2 (la variance la plus élevée se met au numérateur), et on compare la valeur x trouvée à la valeur y de la table de SNEDECOR correspondant aux degrés de liberté précités.

Si $x < y$ notre hypothèse de départ est exacte et le mélange est homogène et par suite le dosage possible.

Si $x > y$ le mélange n'est pas homogène et on ne pourra plus parler ni de détection, ni de dosage. Les différences observées ne sont pas simplement dues à des fluctuations fortuites ; il existe une différence réelle entre les n pastilles au point de vue taux de silicium.

Nous avons pratiqué ce test pour toutes nos dilutions. Il conditionne en effet la validité de nos résultats et partant de la courbe d'étalonnage obtenue.

Pour chaque pastille nous calculions Σx^2, somme des carrés des valeurs trouvées dans les 20 mesures et M moyenne de ces mêmes valeurs ($= \frac{\Sigma x}{n}$). On en déduisait ΣX^2 et $\overline{M}$. En appliquant les formules déjà données nous obtenions S^2_f et S^2_r et donc U_f et U_r.

Il faut cependant remarquer que ce test ne vaut que si le test t de Student pratiqué entre les valeurs moyennes et variances des coups comptés au niveau du pic Kα du silicium et sur le fond continu, est significatif. En effet, si l'on de détecte pas de silicium dans la pastille, le mélange sera forcement homogène.

Ce test t a été utilisé lorsque nous avons étudié les faibles concentrations, le pic ne ne dégageant pas nettement, et le graphite. En effet, ce dernier peut contenir du silicium et dans ce cas, il faudra en tenir compte dans les résultats.

2°) Test t de Student.

Ce test repose sur le calcul de Sd, erreur standard de la différence des moyennes, S^2d étant la variance standard.

$$S^2d = \sigma^2\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)$$

n_1 et n_2 étant le nombre de mesures effectuées pour obtenir les moyennes et variances du pic et du fond continu m_1, v_1 et m_2, v_2. (Dans notre technique $n_1 = n_2 = 20$,) σ^2 étant la variance estimée, l'estimation étant donnée par

$$\sigma^2 = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$n_1 + n_2 - 2$ étant le nombre de degrés de liberté.

Une fois S d trouvé on fait le rapport :

$\frac{|m_1 - m_2|}{Sd}$ et on a la valeur t du test de Student. Si t > t' valeur donnée par la table de Student, la différence entre les moyennes des coups comptés sur la raie de mesure et sur le fond continu est significative. On détecte le silicium.

Pour un coefficient de sécurité de 95 %, t doit être supérieur à 2,03 et pour un coefficient de sécurité de 99 %, supérieur à 2,72, compte tenu de notre nombre de degrés de liberté (38).

Pour parler de dosage, il faut que ces deux tests, test d'homogénéité et test de sutdent soient positifs. Supposons qu'il en doit ainsi à une concentration donnée ; il y a donc du silicium dans la pastille et le mélange est homogène. Mais il se peut que les moyennes et variances corrigées obtenues ne soient pas caractéristiques de cette dilution. Ce sera le cas si une de nos deux dilutions voisines donne les mêmes résultats ou des résultats approchants, la différence n'étant pas suffisante pour trancher. D'où le troisième test :

3°) Comparaison des moyennes :

La différence observée entre les différentss dilutions est-elle significative ? Ce test répond à la question.

La moyenne $\overline{M}$ obtenue pour chaque dilution étant génaralement le résultat de 100 résultats partiels (cinq pastilles) nous ne sommes plus obligés de passer pour le test t de Student réservé aux petits échantillons (voir détection).

n_1 et n_2 étant le nombre de mesures correspondant aux deux dilutions 1 et 2 à comparer, nous avons sensiblement :

$$S^2d \# \frac{v_1}{n_1} + \frac{v_2}{n_2} \quad \text{soit} \quad Sd \# \sqrt{\frac{v_1}{n_1} + \frac{v_2}{n_2}}$$

v_1 et v_2 étant les variances de 2 échantillons.

La différence des moyennes $|m_1 - m_2|$ pour être significative doit être extérieure à l'intervalle - 2Sd + 2Sd, autrement dit, être supérieur en valeur absolue à 2 Sd

En pratique, on calcule d'abord Sd et on en déduit t

$$t = \frac{|m_1 - m_2|}{Sd}$$

et l'on voit si t est supérieur à 2 (coefficient de sécurité de 95 %) ou 2,6 (99 %).

* * *

IV - RESULTATS

IV - 1 - CHOIX DU MEILLEUR RAYON DE COURBURE POUR LE CRISTAL

(TABLEAU IV-1)

Il s'agissait de choisir entre trois cristaux de gypse de rayon de courbure différent : R^{∞}, R 750 et R 500 . Pour chaque cristal nous avons calculé :

1°) L'intensité du fond continu à 28° (m'1 et v'1) en utilisant les formules :

$$m_1(28°) = \frac{m_1(27°30') + m_1(28°30')}{2}$$

$$v_1(28°) = \frac{v_1(27°30') + v_1(28°30')}{2}$$

et $m'_1 = m_1 - m$

$v'_1 = v_1 + m$

2°) L'intensité de la raie de mesure Kα du silicium caractérisée par M et V.

$$M = N_c - m'_1 = N_B - m_1$$

$$V = V_c + m'_1 = V_B + v_1 + 2\,m$$

on remarquera que le mouvement propre disparaît de la valeur de M ; il faut pourtant le déterminer car sa variance, multipliée par deux, intervient dans celle de V.

3°) Le rapport Pic sur fond continu.

4°) L'écart quadratique σ_2 de ce rapport.

Nous voyons à la lecture de ce tableau que c'est le cristal de gypse R 500 qui donne les meilleurs résultats. (M R 500 $\rangle$ MR 750 $\rangle$ M plan et $\frac{M}{m'_1}$ R 500 $\rangle$ $\frac{M}{m'_1}$ R 750 $\rangle$ $\frac{M}{m'_1}$ plan).

Rayon de Courbure	Fond Continu		Pic Kα Si			PIC / Fond continu = M / m'_1	$\sigma^2 = \frac{\sigma^1}{m'_1}$
	m'_1	v'_1	M	V	σ_1		
Plan	2 781	2 028	6 298	3 010	54,85	2,265	0,0296
R 750	3 440	5 971	16 558	33 277	182,42	4,813	0,0530
R 500	4 667	10 211	32 511	138 275	372	6,966	0,0797

TABLEAU IV - 1

IV - 2 - RESULTATS DE L'HOMOGENEISATION AU MORTIER PAR TRITURATION MANUELLE

Nous avons pesé 1 gramme de silicium et 9 grammes de graphite. Nous avons mis ces deux quantités dans un mortier et nous avons tenté d'homogénéiser le mélange par trituration manuelle à l'aide d'un pilon. Après quoi, nous avons préparé six pastilles à partir de ce mélange et fait les mesures. Les résultats ont été groupés dans le tableau IV - 2 en trois colonnes, la première correspondant au fond continu de moyenne et variance corrigées du mouvement propre m'_1 et v'_1, la seconde au pic Kα du silicium de moyenne et variance corrigées du mouvement propre N_c et V_c, la troisième à la différence de moyenne N_c et m'_1 soit M et à la somme des variances V_c et v'_1 soit V. De plus nous avons calculé l'écart quadratique moyen σ. Par la suite nous adopterons toujours cette disposition pour donner les résultats.

Le test d'homogénéité a donné les résultats suivants :

le rapport $\frac{Uf}{Ur}$ est égal à 290,4.

Les nombres de degrés de liberté étant 5 et 114 ($n - 1 = 5$ et $19\ n = 114$), les valeurs données par la table de SNEDECOR sont 2,30 pour un coefficient de sécurité de 95 % et 3,20 pour un coefficient de sécurité de 99 %. Le rapport $\frac{Uf}{Ur}$ étant nettement supérieur à ces deux valeurs on en déduit que le mélange n'est pas homogène.

*

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	6 880	27 846	17 523	195 294	10 643	223 140	472,4
2	3 694	8 750	23 364	207 646	19 670	216 846	465,7
3	3 522	8 097	30 587	189 161	27 065	197 258	444,1
4	4 760	6 446	18 383	184 967	13 621	191 413	437,8
5	3 756	10 847	15 674	46 632	11 918	57 479	239
6	3 623	9 393	24 251	337 155	20 628	346 548	588

TABLEAU IV - 2

IV - 3 - RESULTATS AU BROYEUR-HOMOGENEISEUR APRES 1 HEURE DE BROYAGE

Nous avons fait les mêmes mesures que précédemment (tableau IV-3) mais sur cinq pastilles seulement. Le test d'homogénéité donne pour le rapport $\frac{Uf}{Ur}$ la valeur 424.

Le rapport trouvé est encore nettement supérieur aux nombres donnés par la table de SNEDECOR pour les degrés de liberté 4 et 95. (n - 1 = 4 et 19 n = 95).

- coefficient de sécurité de 95 % = 2,46
- coefficient de sécurité de 99 % = 3,51

Le mélange n'est pas homogène.

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	3 362	9 584	22 816	46 808	19 554	56 392	237,5
2	3 958	4 611	26 240	399 742	22 282	404 353	636
3	4 087	9 177	32 140	429 665	28 051	438 842	662
4	3 181	10 801	14 906	112 888	11 726	123 629	352
5	3 600	11 351	22 665	87 530	19 049	98 881	314

TABLEAU IV - 3

IV - 4 - RESULTATS AU BROYEUR-HOMOGENEISEUR APRES 12 HEURES DE BROYAGE

Nous sommes partis d'une concentration de silicium dans du graphite égale à $\frac{1}{5}$. Après six heures de broyage, nous avons préparé cinq pastilles et fait les mesures. Nous avons alors ajouté une quantité de graphite pur égale à la quantité restant dans le mortier ; à nouveau homogénéisation et préparation de cinq nouvelles pastilles à $\frac{1}{10}$ de silicium ; mesures et nouvel ajout de graphite en quantité donnée pour obtenir la concentration, $\frac{1}{50}$ puis, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{3000}$, $\frac{1}{4000}$,

Voyons tout d'abord les résultats obtenus pour les différentes concentrations. Ensuite nous donnerons les résultats des tests.

A) Résultats correspondant aux différentes dilutions

CONCENTRATION Si = $\frac{1}{5}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	4 817	16 997	69 150	573 870	64 333	590 867	769
2	4 260	8 514	73 894	289 215	69 634	297 729	545
3	4 058	5 213	79 671	275 498	75 613	280 727	530
4	3 853	3 475	69 614	909 578	65 761	913 053	955
5	3 858	14 371	72 188	664 937	68 330	679 324	824

TABLEAU IV - 4

CONCENTRATION Si = $\frac{1}{10}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	3 033	3 682	20 193	26 301	17 160	29 983	173
2	2 775	3 843	19 448	27 776	16 673	31 619	178
3	2 681	3 219	22 607	56 235	19 926	59 454	244
4	2 865	7 977	24 923	58 289	22 058	66 284	256,5
5	2 448	5 979	17 928	44 902	15 479	50 871	225,5

TABLEAU IV - 5

CONCENTRATION Si = $\frac{1}{50}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	3 482	16 919	8 862	24 012	5 380	40 931	202
2	3 942	14 359	10 134	26 839	6 192	41 198	203
3	3 344	16 668	8 528	24 836	5 184	41 520	204
4	3 355	7 132	8 183	12 483	4 828	19 615	140
5	3 608	11 482	8 717	16 743	5 107	28 225	168

TABLEAU IV - 6

CONCENTRATION $Si = \frac{1}{100}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	2 537	7 375	4 386	8 419	1 851	15 794	125
2	2 242	3 077	3 781	2 195	1 539	5 272	72,6
3	2 478	6 385	4 306	11 168	1 828	17 563	133
4	2 587	4 839	4 566	11 375	1 929	16 214	127

TABLEAU IV - 7

CONCENTRATION $Si = \frac{1}{500}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	
1	3 136	9 146	3 561	12 213	375	21 359	146
2	2 812	5 171	3 297	2 644	465	8 831	94
3	3 030	8 311	3 210	7 229	185	15 572	125
4	3 018	4 935	3 450	7 463	434	12 430	111,5
5	3 003	3 212	3 533	4 866	420	8 078	90

TABLEAU IV - 8

CONCENTRATION Si = $\frac{1}{1000}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	3 313	5 770	3 663	2 998	350	8 770	93,7
2	2 900	7 814	3 256	11 859	356	19 673	141
3	3 169	8 999	3 411	5 244	242	14 243	119,5
4	3 156	11 182	3 360	4 059	204	15 251	133,5

TABLEAU IV - 9

CONCENTRATION Si = $\frac{1}{2000}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	3 443	9 721	3 741	13 964	298	23 685	154
2	3 182	10 468	3 382	13 591	200	24 061	155,5
3	3 886	16 797	4 071	45 716	185	62 529	250
4	3 123	15 733	3 355	29 224	132	44 973	212
5	3 165	14 705	3 340	10 585	175	25 290	159

TABLEAU IV - 10

CONCENTRATION $Si = \frac{1}{3000}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	3 329	15 971	3 518	9 807	189	25 770	160,5
2	3 390	25 080	3 479	32 331	89	57 411	239,5
3	3 550	18 573	3 651	33 998	101	52 681	223
4	3 202	10 619	3 269	5 127	67	15 738	125
5	3 742	14 263	3 826	13 477	84	27 740	166,5

TABLEAU IV - 11

CONCENTRATION $Si = \frac{1}{4000}$

Pastilles	Fond Continu		Pic Kα Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
1	1 537	4 399	1 641	8 680	+ 104	13 081	114,4
2	1 415	6 296	1 341	3 334	- 74	9 630	98,1
3	1 652	7 373	1 648	1 429	- 4	8 802	93,8
4	1 586	15 700	1 571	5 953	- 15	11 653	108
5	1 359	5 017	1 371	2 553	+ 12	7 572	87

TABLEAU IV - 12

3) - Tableau récapitulatif (Tableau IV - 13)

Pour chaque concentration nous avons calculé les mesures moyennes en partant des résultats trouvés pour chaque pastille.

Concentration	Fond Continu		Pic Kα - Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
$\frac{1}{5}$	4 169	9 714	72 903	542 619	68 734	552 333	744
$\frac{1}{10}$	2 760	4 940	21 019	42 703	18 259	47 643	218
$\frac{1}{50}$	3 548	13 315	8 884	20 981	5 338	34 297	185
$\frac{1}{100}$	2 460	5 419	4 259	8 293	1 799	13 712	117
$\frac{1}{500}$	3 019	6 365	3 410	6 892	391	13 257	115
$\frac{1}{1000}$	3 134	8 431	3 422	6 042	288	14 083	118,5
$\frac{1}{2000}$	3 625	15 804	3 823	22 622	198	38 416	196
$\frac{1}{3000}$	3 442	16 957	3 548	18 946	106	36 003	189,5
$\frac{1}{4000}$	1 509	5 757	1 514	4 389	5	10 147	100,7
Graphite	1 227	2 331	1 231	1 471	4	3 786	61,5

TABLEAU IV - 13

C) - Test d'homogénéité

Les résultats de ce test pour les différents titres de silicium ont été les suivants :

Concentration	x	y
$\frac{1}{5}$	3,33	5,63
$\frac{1}{10}$	1,21	2,46
$\frac{1}{50}$	4,16	5,63
$\frac{1}{100}$	7,69	8,53
$\frac{1}{500}$	5,26	5,63
$\frac{1}{1000}$	8,33	8,53
$\frac{1}{2000}$	7,63	5,63
$\frac{1}{3000}$	12,50	5,63

On voit que pour les deux dernières dilutions la valeur expérimentale (x) du rapport $\frac{Uf}{Ur}$ (ou $\frac{Ur}{Uf}$) est supérieure à la valeur donnée par les tables de SNEDECOR pour un coefficient de sécurité de 95 % (y). On ne peut donc pas affirmer pour ces deux dilutions, que les différentes pastilles se comportent de façon homogène sous l'action du bombardement électronique. La façon dont nous avons appliqué ce test s'est révélée, à la réflexion, pessimiste et il est certain que l'homogénéité des pastilles est meilleure que ce que nous apprend le test. Nous sommes en train de codifier un mode opératoire et une critique statistique plus fins, que nous n'avons pu utiliser dans ce travail mais qui le seront dans un travail ultérieur.

Remarque : La dilution $\frac{1}{4000}$ n'a pas été étudiée car on y détecte le silicium dans 2 pastilles sur 5 seulement.

Résultats du test t de Student

1°) Le test t pour les différentes pastilles du tableau IV-10
nne les résultats suivants :

1° pastille	2° pastille	3° pastille	4° pastille	5° pastille
8,39	5,63	3,1	4,7	4,79

s tests sont tous significatifs pour un coefficient de sécurité de 95 %
t > 2,03) et pour un coefficient de sécurité de 99 % (t > 2,72)

Par conséquent, à la concentration $\frac{1}{2000}$ la détection est possible.

2°) Pour les pastilles du tableau IV - 11

1° pastille	2° pastille	3° pastille	4° pastille	5° pastille
5,12	1,62	1,91	2,32	2,10

test t est donc significatif 3 fois sur 5 pour un coefficient de sécurité
95 % et 1 fois sur 5 pour 99 %.

3°) Pour le tableau IV - 12

1° pastille	2° pastille	3° pastille	4° pastille	5° pastille
4,7	4,17	0,65	1,41	0,6

La détection n'est possible que dans deux pastilles seulement.
limite de la détection est donc la dilution précédente, soit $\frac{1}{3000}$

4°) Le test t de Student pour le graphite seul, sans addition de
ilicium, donne t = 0,284. Le graphite que nous avons utilisé ne contient
onc pas de silicium, ou s'il en contient, c'est en quantité négligeable.

) - Test de comparaison des résultats obtenus pour les différentes concentrations.

On a vu plus haut qu'il fallait d'abord calculer S d ; $Sd = \sqrt{\frac{v_1}{n_1} + \frac{v_2}{n_2}}$

uis en déduire t :

$$t = \frac{m_1 - m_2}{Sd}$$

m_1 et m_2 étant les moyennes des deux échantillons à comparer. Nous avons fait ce test en utilisant les résultats donnés par la troisième colonne du tableau IV-13. Nous avons écarté les dilutions $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{3000}$, $\frac{1}{4000}$ pour les raisons données plus haut.

En commençant par les concentrations les plus faibles cela donne :

Entre le graphite seul et la dilution $\frac{1}{1000}$ $t = 28,4$

Voici d'ailleurs tous ces résultats sous forme de tableau.

Graphite seul	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{1}$
28,4	3,87	70,08	156,05	448,65	774,5
$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$

Nous voyons donc à la lecture de ce tableau que t est toujours supérieur à 2 (coefficient de sécurité de 95 %) et à 2,6 (99 %).

On peut dire que la différence $|m_1 - m_2|$ observée entre deux dilutions successives est significative : elle n'est pas due au simple hasard. Il y a réellement un accroissement du nombre moyen des coups quand on passe d'une dilution à la précédente.

La limite de la détection est donc atteinte avec la dilution $\frac{1}{3000}$; La masse de la pastille étant de 300 mg, la masse de silicium qui y est contenue est : $\frac{1}{3000} \cdot 3\ 10^{-1} g = 10^{-4} g$.

La quantité requise pour le dosage est :

$$\frac{1}{1000} 3.\ 10^{-1} = 3.10^{-4} g.$$

Quand on parle de 10^{-4}g, de 3.10^{-4}g, il s'agit bien entendu de quantités de silicium contenues dans toute la pastille.

Mais quand on observe l'anticathode après usage, on se rend compte que seule une partie de celle-ci est bombardée par les électrons : c'est l'impact.

Le problème est alors de savoir quelle est la masse de silicium contenue dans l'impact et donc réellement dosée.

* * *

IV - 5 - DETERMINATION DE LA MASSE DE SILICIUM CONTENUE DANS L'IMPACT

Soit t le titre en silicium de la pastille. La masse de celle-ci est m, celle du silicium tm. Soit S la surface de la pastille et s celle de l'impact. E étant l'épaisseur, le volume de la pastille est SE et sa masse volumique $\rho = \frac{m}{SE}$

e est l'épaisseur de l'impact.

Les tables donnent l'absorption des électrons pour une tension en MeV déterminée. Soit K en g/cm^2.

La profondeur de pénétration des électrons dans la matière de masse volumique ρ est la hauteur d'un prisme de 1 cm^2 de surface, de volume 1.e et de masse $\rho e = K$

soit $e = \frac{K}{\rho} = \frac{KSE}{m}$

Le volume touché par les électrons est :

$$se = \frac{s.K.S.E}{m}$$

et la masse de ce volume est

$$se\rho = K \frac{SEs}{m} \frac{m}{SE} = K.s$$

Donc, la masse de silicium qui est contenue dans ce volume est

$$\mu = t.K.s$$

Pour 0,03 MeV (30 KV) la valeur donnée pour K est 0,004 g cm^{-2} (Fig. IV - 1)

soit :

$$e = \frac{(4.10^{-3})\ (1,5.\ 1,1.\ 0,1)}{3.10^{-1}} = 2,2.10^{-3} \text{ cm soit 22 microns.}$$

Les électrons émis par le filament et accélérés par une tension de 30 KV pénètrent donc dans l'anode à une profondeur de 22 microns.

Le titre limite de détection étant $\frac{1}{3000}$, la masse minimale du silicium pouvant être détectée est : $\frac{1}{3000}\ 4.10^{-3}$s.

Or la surface de l'impact est égale à :

$$0,6.0,2 = 0,12 \text{ cm}^2$$

soit $= 1,6.10^{-7}$g.

La quantité minimale pouvant être dosée est : $\frac{1}{1000}\ 4.10^{-3}.\ 0,12 = 4,8.\ 10^{-7}$g.

Le tableau IV - 15 donne les autres quantités.

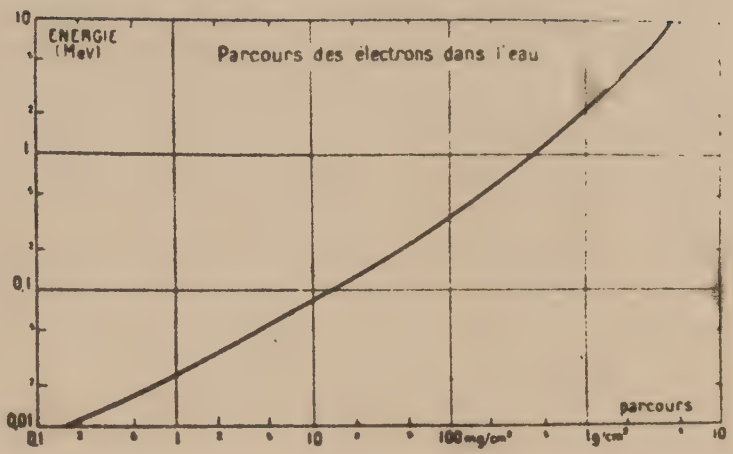


FIGURE IV - 1

FIG. 20. — *Parcours des électrons dans l'eau*

La courbe a été établie par calcul à partir du pouvoir d'arrêt. Il s'agit donc de la longueur théorique de la trajectoire qui correspond au parcours maximal (d'après Nelms).

Concentration	Pastille entière	Impact
$\frac{1}{5}$	6.10^{-2}g	$9,6.10^{-5}$g
$\frac{1}{10}$	3.10^{-2}g	$4,8.10^{-5}$g
$\frac{1}{50}$	6.10^{-3}g	$9,6.10^{-6}$g
$\frac{1}{100}$	3.10^{-3}g	$4,8.10^{-6}$g
$\frac{1}{500}$	6.10^{-4}g	$9,6.10^{-7}$g
$\frac{1}{1000}$	3.10^{-4}g	$4,8.10^{-7}$g

*
* *

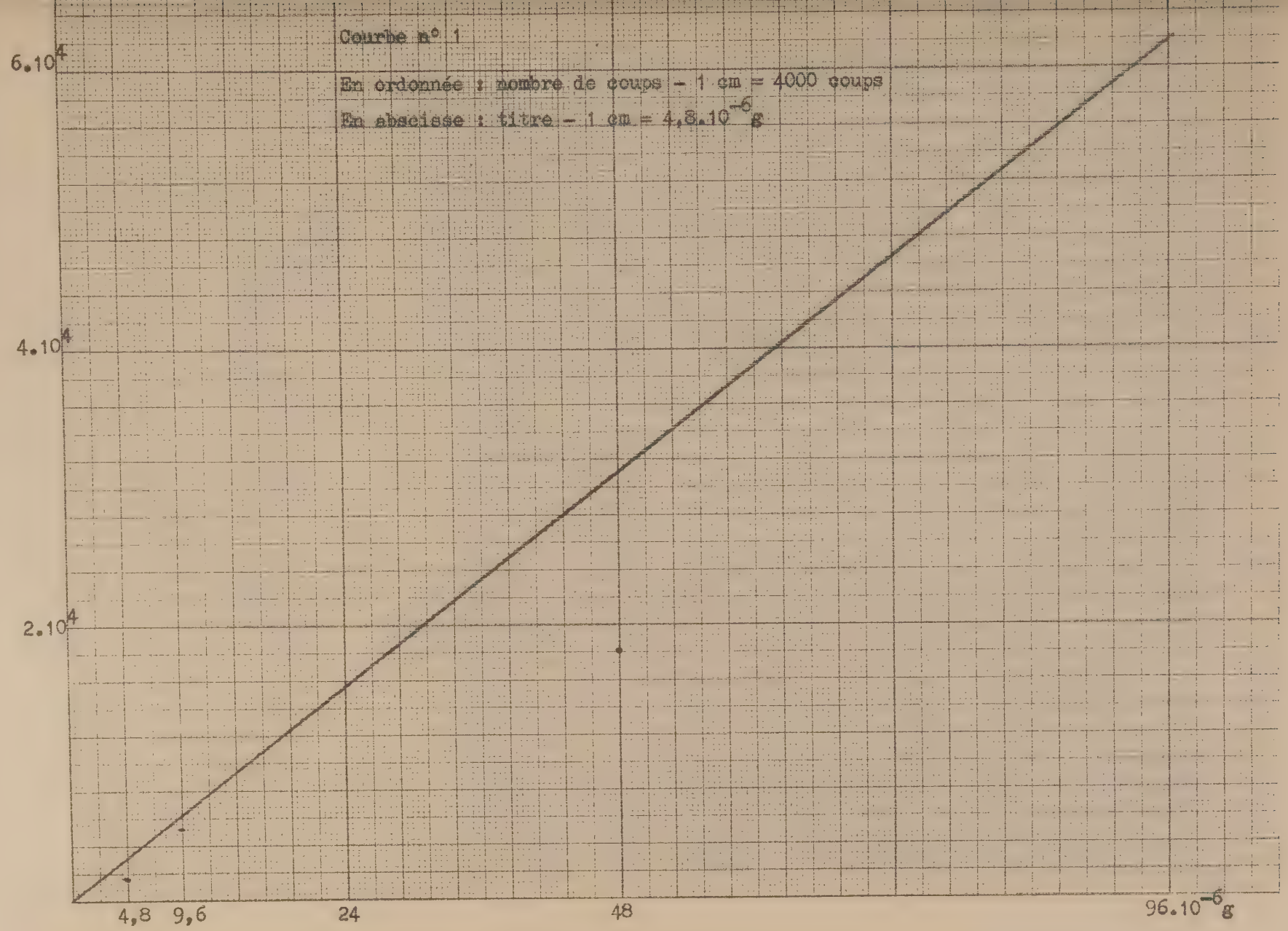
IV - 6 - GRAPHIQUE

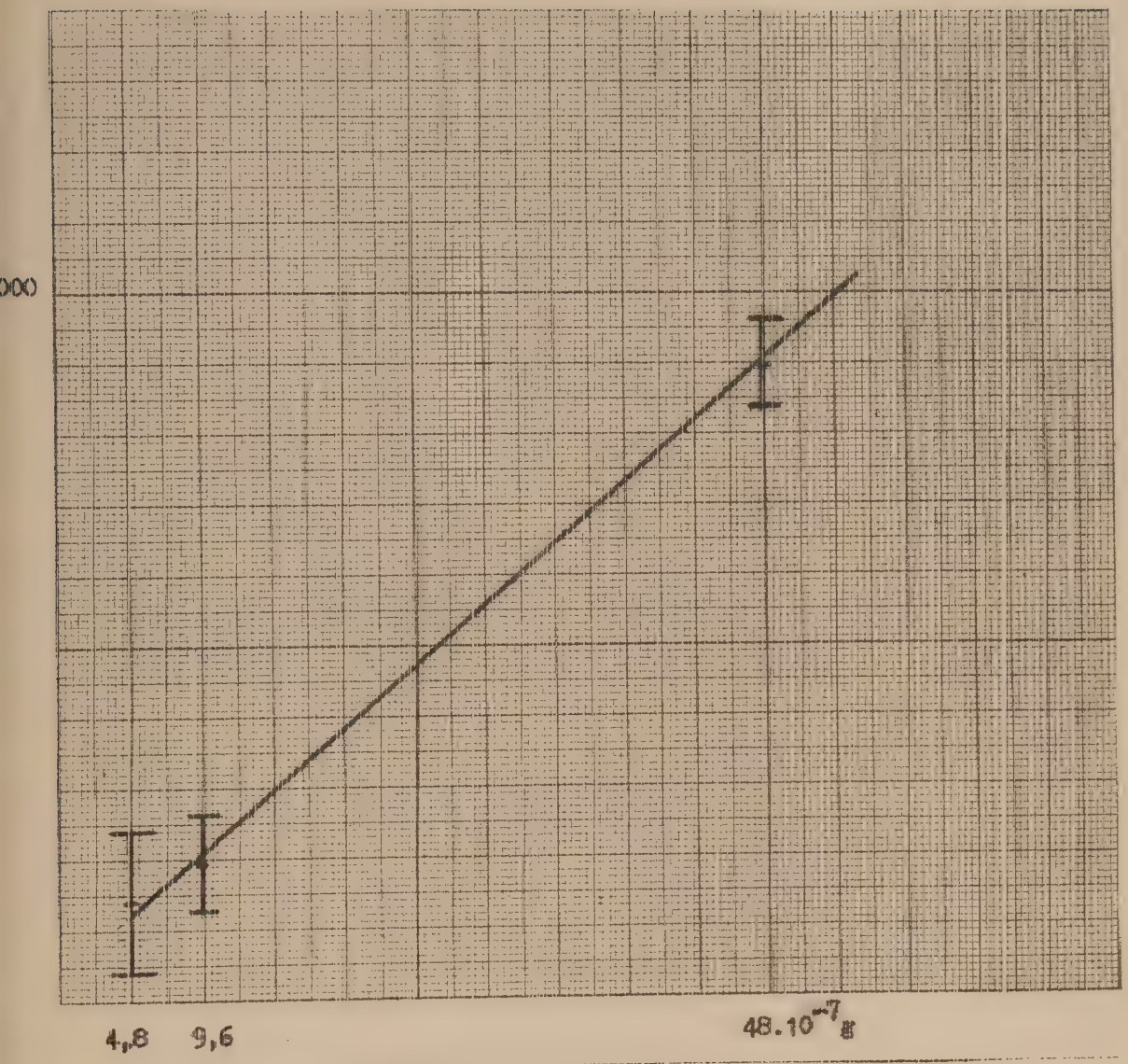
Les courbes d'étalonnage représentant le nombre de coups en fonction du titre de silicium seront construites à partir des résultats suivants : (cf. tableaux IV - 13 et IV.15)

TITRE		N COUPS		
		M	V	σ
$\frac{1}{5}$	$9{,}6.10^{-5}$g	68 734	552 333	744
$\frac{1}{10}$	$4{,}8.10^{-5}$g	18 259	47 643	218
$\frac{1}{50}$	$9{,}6.10^{-6}$g	5 338	34 297	185
$\frac{1}{100}$	$4{,}8.10^{-6}$g	1 799	13 712	117
$\frac{1}{500}$	$9{,}6.10^{-7}$g	391	13 257	115
$\frac{1}{1000}$	$4{,}8.10^{-7}$g	288	14 083	118,5

La courbe n° 2 donne la limite de sensibilité de la méthode.

* * *


Courbe n° 1
En ordonnée : nombre de coups - 1 cm = 4000 coups
En abscisse : titre - 1 cm = 4,8.10⁻⁶ g
6.10⁴
4.10⁴
2.10⁴
4,8
9,6
24
48
96.10⁻⁶ g



Courbe n° 2

En ordonnée : nombre de coups – 1 cm = 200 coups

En abscisse : titre – 1 cm = $4,8.10^{-7}$ g

2ème PARTIE

DOSAGE DU SILICIUM PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X

I - Principe du dosage

II - Technique spectrographique

III - Corrections et méthodes statistiques.

IV - Résultats.

*

I - PRINCIPE DU DOSAGE

Les électrons émis par le filament et accélérés par une différence potentiel donnée, vont bombarder l'anode. Nous avons déjà vu que certains de s électrons transformaient leur énergie en photons. Si maintenant ces photons mbent sur un absorbant matériel, constitué par un petit rectangle de papier à romatographie sur lequel on a mis quelques gouttes d'une solution plus ou moins luée de silicate de sodium pur, plusieurs mécanismes d'intéraction entre les otons et la matière entrent en jeu :

1º - l'effet COMPTON qui est la diffusion des photons avec ou sans changement de longueur d'onde.

2º - l'effet photoélectrique :

Un photon chasse un électron planétaire d'un des atomes de l'absorur et disparaît. La place devenue vacante est réoccupée par un autre électron nu d'une couche plus externe de l'atome. Cela se traduit par l'émission d'un s photons du rayonnement caractéristique de l'atome absorbant : c'est le phénone de fluorescence. Ce rayonnement est caractéristique car il est indépendant s combinaisons dans lesquelles est engagé l'atome émetteur.

Si l'on analyse à l'aide d'un cristal le rayonnement polychromatie qui sort de l'absorbeur on trouvera :

un fond continu dû au rayonnement blanc de l'anticathode et plus ou moins modifié par effet COMPTON.

les raies caractéristiques de l'anticathode.

le rayonnement caractéristique des atomes qui constituent l'abosrbeur.

Comme dans la première technique nous utiliserons la raie k^{α} silicium comme raie de dosage. Nous nous efforcerons aussi d'obtenir une

rbe d'étalonnage mais en mettant cette fois à profit le phénomène qui vient tre décrit et non l'émission directe.

Pour plus de détails sur la théorie de la fluorescence, on peut se érer à la thèse de Monsieur SENTENAC ROUMANOU (H) : "Dosage par fluorescence rayons X. Premiers essais d'application aux cas de l'arsenic et du Baryum : NOVEMBRE 1964, BORDEAUX".

***

II - TECHNIQUE SPECTROGRAPHIQUE

Le dispositif utilisé ici est différent du précédent car l'anticatho- ne contient pas le corps à doser. Celui-ci est placé, comme il a été dit plus ut, sur un papier à chromatographie et constitue l'absorbeur. L'anticathode a pendant un rôle important à jouer car c'est son fond continu qui va exciter la uorescence Kα du silicium.

Le cristal et le détecteur ayant déjà été étudiés dans la première rtie, nous ne parlerons que des choix de l'anode et de la tension d'excitation, de l'expérimentation.

- CHOIX DE L'ANODE

Nous avions à notre disposition des anticathodes de chrome, fer, co- lt, cuivre, molydène et tungstène. Or, on doit utiliser comme anode excitatrice lle dont la raie K est la plus voisine, tout en étant plus courte que la raie K étudier, pour qu'elle tombe en voisinage du pic d'absorption du silicium. D'après RKS l'idéal est que l'écart entre la raie K et le pic soit de l'ordre de 0,2 Å.

La raie Kα du silicium ayant une longueur d'onde de 7,111 Å, il faudrait e la longueur d'onde de la raie d'excitation soit de 6,9 Å. Nous en sommes mal- eureusement très loin puisque la raie la plus proche est la raie $k^{\alpha}{}_{1}$ du chrome i a une longueur d'onde de 2,2850 Å .

Pour exciter la raie de dosage nous avons donc utilisé le fond conti- du chrome.

- CHOIX DE LA TENSION D'EXCITATION

Dans le cas où on produit la fluorescence d'un élément à l'aide de raie K d'un autre élément, on utilise une tension d'excitation égale à trois is la tension critique de la raie K du second élément ; c'est-à-dire que si

par exemple nous avions pu exciter la raie Kα du silicium par la raie $K\alpha_1$ du chrome la tension optima aurait été de 18 KV (Vc du chrome = 6 KV).

Mais puisque nous avons utilisé le fond continu du chrome nous nous sommes placés à 60 KV qui est la tension maximale de notre appareil ; la raison en est que l'énergie du fond continu augmente avec la tension d'excitation.

C - EXPERIMENTATION

1 - Préparation de l'absorbeur

Nous préparons dans une feuille de papier à chromatographie un petit rectangle d'environ 2 cm de long et 1 cm de large. Nous y versons 0,1 cm^3 d'une solution de silicate de sodium pur de densité 1,33 (36° Bé) puis nous mettons l'absorbeur en place. Nous faisons alors les mêmes mesures que dans la première technique. Nous préparons ensuite la dilution au $\frac{1}{2}$ à partir de ce qui nous reste de la solution précédente, nous en mettons 0,1 cm^3 sur un nouveau rectangle de papier et nous faisons les mesures. De la même façon, nous préparons et étulions les dilutions $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{4000}$,

Remarque : Nous avons fait les mêmes mesures avec le même papier sans silicate de sodium.

2 - Enregistrement

Le tube à rayons X étant alimenté sous une tension de 60 KV et une intensité de 13 mA, et le vide obtenu de la même façon que dans notre première technique, nous avons fait l'enregistrement du spectre d'une solution de silicate de sodium diluée au tiers.

La raie Kα du silicium sort toujours aux environs de 28° (27°54' ici) et pour θ = 26°54' nous obtenons un pic. Nous avons d'abord pensé à la raie Kβ du silicium mais le calcul nous a montré que celle-ci se trouvait à 26°27'30". Nous avons alors pensé à la raie $K\alpha_1$ du chrome pour son spectre de 3ème ordre ; le calcul nous donne en effet θ = 26°53'.

Pour savoir si notre hypothèse était exacte, nous avons procédé à un enregistrement sans mettre de silicate de sodium sur le papier à chromatographie. La raie sort toujours au même endroit ; il s'agit donc de la raie $K\alpha_1$ du chrome. Ces deux enregistrements ont été faits en utilisant comme cristal analyseur le gypse R∞ (Fig. II-1 et II-2).

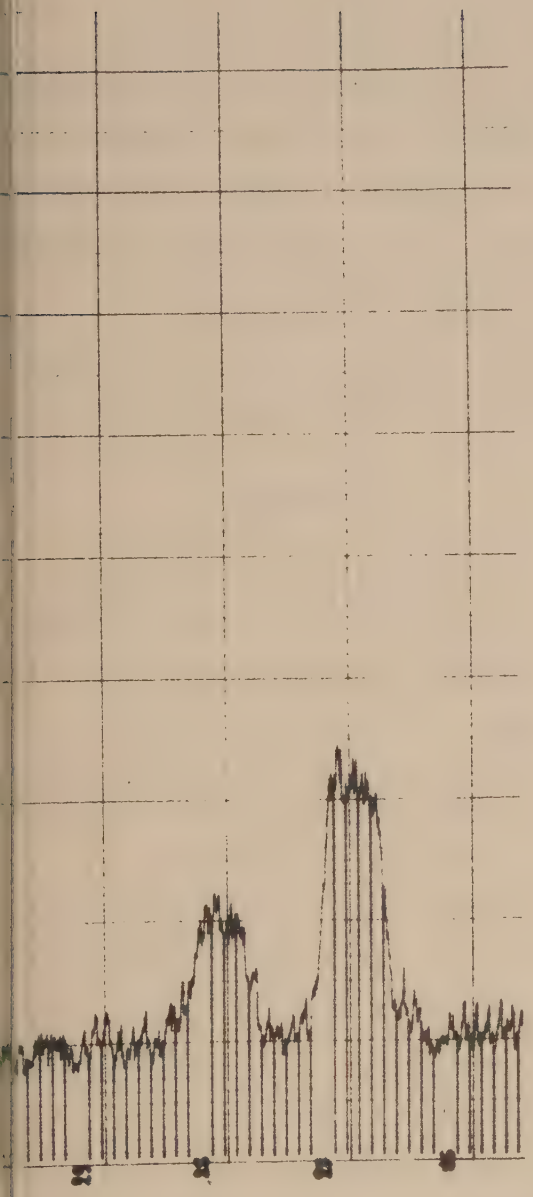


FIG - II - 1

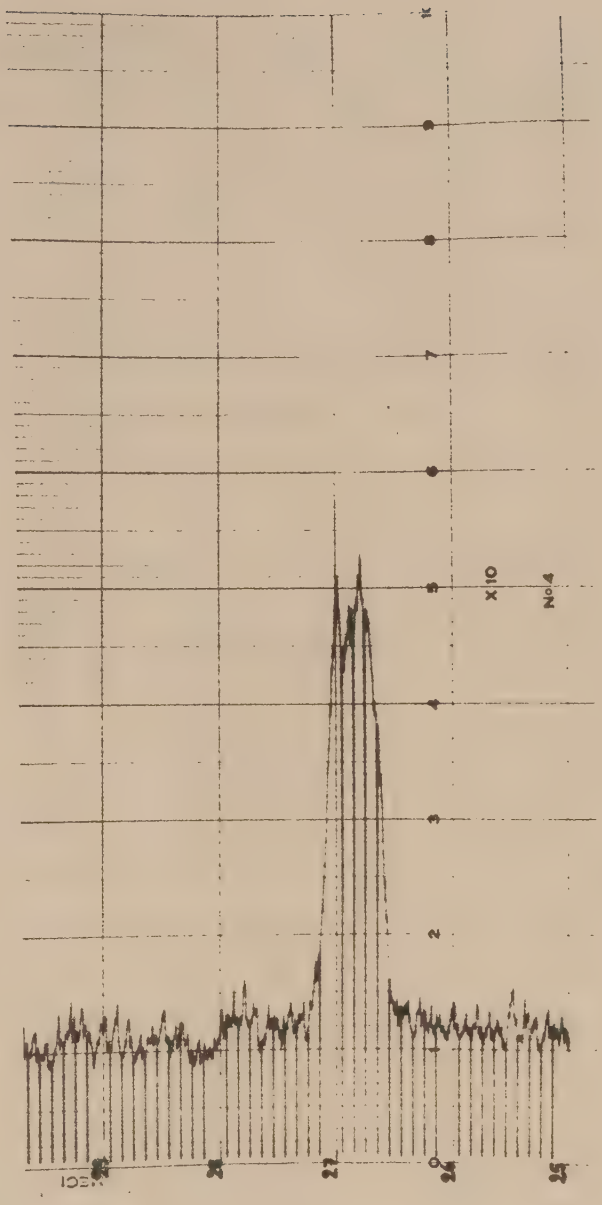


FIG.-II - 2

Absorbeurs : II-1. Papier à chromatographie avec solution de SiO_3Na_2 diluée au tiers.

II-2. Papier sans solution de SiO_3Na_2

Cristal gypse $2d = \infty$ - Compteur ... - 1 300 V - anticathode Cr - fluorescence sous vide - régime 60 KV; 14 mA - Intégrale - Seuil 16 V - sensibilité 10^2 - inertie 5 - atténuation 10 dB.

Pour nous placer dans les conditions de dosage, nous avons fait un enregistrement avec un cristal de gypse R 500, celui-ci s'étant ici aussi avéré le meilleur. Nous avons alors constaté que le pic $k\alpha$ du silicium qui se trouvait précédemment à 27º54' se trouve maintenant à 27º35'. La focalisation a donc provoqué un décalage. (Fig. II-3)

Pour mesurer la contribution du fond continu à l'anode, nous ferons 20 mesures à 27º et 20 mesures à 28º10', ces deux valeurs étant à égale distance de 27º35' et uniquement dans le bruit de fond.

3 - Mesures :

Afin de déterminer le meilleur rayon de courbure pour le gypse, nous avons fait, pour les cristaux R 500 et R 750 , 20 mesures à 27º, 20 mesures à 28º10 et 20 mesures à 27º 35, chaque mesure durant ici aussi 10 secondes.

Le Tableau IV - 1, donne les résultats corrigés de ces mesures. Il nous montre que le cristal de gypse R 500 est supérieur à l'autre.

Nous avons alors voulu voir si les deux faces du papier à chromatographie utilisé donnaient les mêmes résultats. Pour cela nous avons découpé deux petits rectangles de papier, versé 0,1 cm^3 de la solution d'origine sur la face lisse du premier (papier nº 1) et 0,1 cm^3 de la même solution sur la face plissée du second (papier nº 2), et présenté aux photons X les faces sur lesquelles nous avions mis le silicate de sodium. Celà nous a donné les résultats qui figurent au tableau IV - 2 . Nous avons ensuite soumis aux rayons X la seconde face (face plissée) du papier nº 1 sans rien y mettre. Les résultats de ces secondes mesures se trouvent au tableau IV-3.

Les résultats du test t de Student montrent qu'on peut utiliser la face lisse ou la face plissée, mais qu'il est important que l'on présente aux photons X la face sur laquelle on a versé la solution à doser. Par convention, nous avons adopté la face lisse du papier, c'est-à-dire que pour toutes nos dilutions, nous avons mis 0,1 cm^3 sur la dite face et l'avons chaque fois présentée la première aux photons.

***

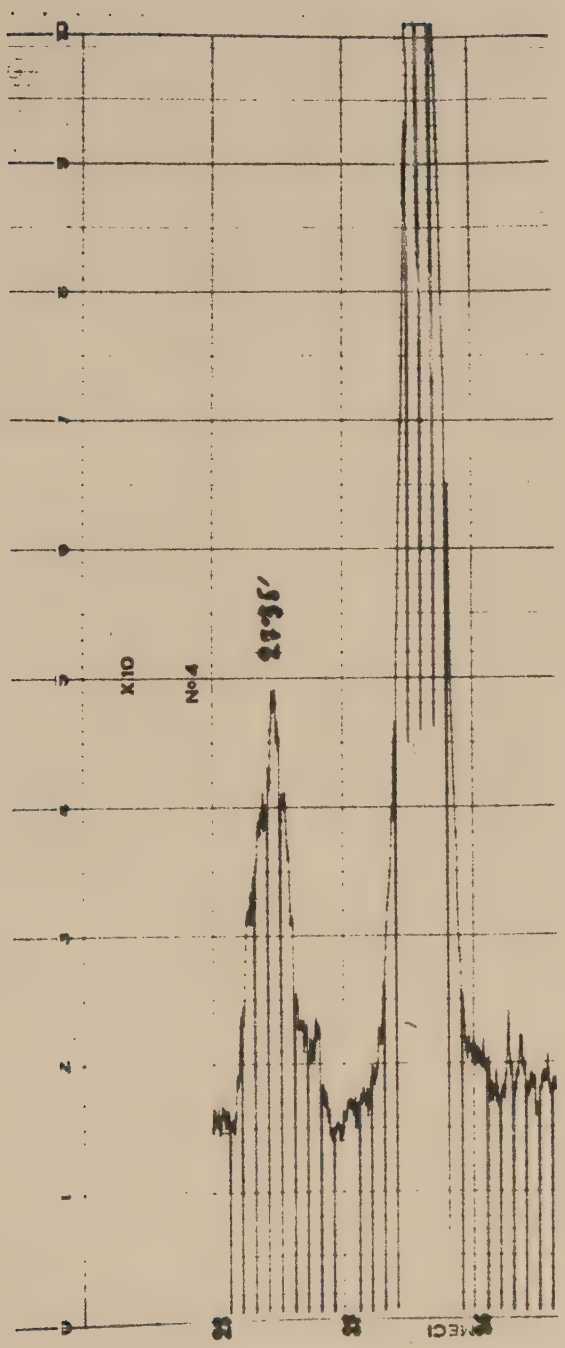


Fig. II - 1

Absorbeur : papier avec $^{24}NaCl$

Actinothoue Ur - Fluorescence [illegible] vide -

60 KV, 14 mA - Cristal [illegible] 500 - Compteur G.M. 1 300 V -

Seuil 16 V - [illegible] - [illegible] - Inertie 5

III - CORRECTIONS ET METHODES STATISTIQUES

A - CORRECTIONS :

1º - Correction du mouvement propre de moyenne et variance égale à 5

$$N_c = N_B - 5$$

$$V_c = V_B + 5$$

2º - Correction du bruit blanc de moyenne corrigée m'_1 et de variance corrigée v'_1.

$$m'_1 = m_1 - 5 \quad \text{et} \quad v'_1 = v_1 + 5$$

$$M = N_B - \not{5} - m_1 + \not{5} = N_B - m_1$$

$$V = V_B + 5 + v_1 + 5 = V_B + v_1 + 10$$

M et V sont les valeurs corrigées obtenues à partir des données brutes N_B et V_B .

B - METHODES STATISTIQUES.

Le test d'homogénéité ne nous intéresse pas ici, et le test de la comparaison des moyennes n'est valable que si le nombre de mesures est grand Or, nous ne faisons que 20 mesures pour chaque concentration (en fait il y en a 60 mais la moyenne M ne se déduit que de 20 résultats partiels $Nc - m'_1$) et cela est insuffisant. Par conséquent il faudra pratiquer le test t de Student :

1º - Pour les dernières dilutions et établir que la détection est ou n'est pas possible.

2º - entre les différentes dilutions pour répondre à la ques-
ion : les différences observées sont-elles significatives ?

Rappelons que le test t est significatif si t est supérieur
2,03 pour un coefficient de sécurité de 95 % et supérieur à 2,72 pour 99 %

***

I V - R E S U L T A T S

IV - 1 - CHOIX DU MEILLEUR RAYON DE COURBURE (Tableau IV-1)

Le processus étant le même que dans le paragraphe IV-1 de la première partie nous nous contenterons de donner les résultats.

Nous voyons que la valeur corrigée M est deux fois plus grande quand on utilise le cristal de gypse de rayon de courbure 500 mm au lieu de cristal de gypse R 750. Le rapport $\frac{M}{m'_1}$ est également supérieur dans le premier cas.

Rayon de courbure	Fond continu		Pic kα Si			$\frac{\text{PIC}}{\text{Fond continu}} = \frac{M}{m'_1}$	$\sigma_2 = \frac{\sigma_1}{m'_1}$
	m'_1	v'_1	M	V	σ_1		
R 500	7,05	26,89	323,6	189,74	13,77	45,90	1,953
R 750	14,47	30,82	157,4	165,94	12,88	10,878	0,890

***

TABLEAU IV - 1

IV - 2 - ETUDE DU PAPIER A CHROMATOGRAPHIE

A) Voici les résultats des mesures faites en utilisant comme absorbeur la face lisse d'un petit rectangle de papier, face sur laquelle on a mis 0,1 cm^3 d'une solution de silicate de sodium pur (papier nº 1) et la face plissée d'un autre rectangle de papier avec la même solution (papier nº 2)

	Fond continu		Pic Kα Si		Pic - Fond continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
Papier nº1 face lisse	14,82	45,39	447,45	456,05	432,63	456,44	21,36
Papier nº2 face plissée	13,17	25,62	449,35	431,13	436,18	456,75	21,38

Le test Student pratiqué entre les deux sortes de résultats donne t = 0,53, c'est-à-dire que la différence des nombres de coups comptés, en considérant les deux faces, n'est pas significative. Peu importe donc qu'on mette la solution à doser sur l'un ou l'autre face.

B) Si maintenant on reprend le papier nº 1 et si on fait des mesures en présentant aux rayons X la face plissée, sur laquelle on ne met rien on obtient les résultats suivants :

	Fond continu		Pic kα - Si		Pic - Fond continu		
Papier nº1 face plissée.	20,25	27,76	413,15	469,23	392,90	496,99	22,3

Le test t de Student entre les résultats obtenus à partir des deux faces du papier nº 1 donne :

$$t = 5,59$$

Cette valeur étant supérieure à 2,03 et même à 2,72, elle est significative. Il y a un accroissement du nombre moyen des coups quand, après avoir présenté aux photons X la face sans silicate, on présente la face sur laquelle on a versé la solution de silicate de sodium.

On a donc intérêt à faire comme dans le paragraphe A. Par la suite, nous avons toujours utilisé la face lisse comme face de dosage.

*

IV - 3 - RESULTATS OBTENUS POUR LES DIFFERENTES DILUTIONS

Voici sous forme de tableau tous nos résultats (tableau IV-3)

C	Fond Continu		Pic Kα- Si		Pic - Fond Continu		
	m'_1	v'_1	N_c	V_c	M	V	σ
Pur	4,12	12,63	521,95	349,45	517,83	362,08	19,03
$\frac{1}{2}$	9,70	15,96	432,45	291,55	422,75	307,31	17,5
$\frac{-1}{5}$	7,47	15,52	344,45	381,45	336,98	396,97	19,9
$\frac{1}{10}$	18	10,90	277,15	174,23	269,15	195,13	13,97
$\frac{1}{20}$	18,52	2,55	206,45	269,15	187,93	281,70	16,79
$\frac{1}{50}$	17,35	3,77	115,1	56,29	107,75	70,06	8,37
$\frac{1}{100}$	7,52	11,95	81,85	40,83	74,33	52,78	7,26
$\frac{1}{200}$	5,92	16,36	62,25	35,59	56,33	51,95	7,21
$\frac{1}{500}$	6,15	18,02	52,35	66,43	46,20	84,45	9,19
$\frac{1}{1000}$	5,87	14,07	39,10	63,91	33,23	77,98	8,83
$\frac{1}{2000}$	8,65	14,21	31,25	36,49	22,60	50,70	7,12
$\frac{1}{4000}$	7,02	13,20	26,45	93,80	19,43	107,00	10,34
papier seul	7,30	20,94	23,90	33,79	16,60	54,73	7,4

***

IV - 4 - RESULTATS DU TEST t DE STUDENT

A) DETECTION

Détecte-t-on le silicium aux faibles dilutions ? La différence observée entre les coups comptés sur le pic et les coups comptés sur le fond continu est-elle significative ?

Y-a-t-il du silicium dans le papier à chromatographie ?

Ce test t répond à ces questions :

1º) Pour le papier seul (sans addition de silicate) le test donne pour t la valeur 8,97.

Il y a donc du silicium dans le papier, cette valeur étant nettement supérieure à 2,03 (coefficient de sécurité de 95 %) et à 2,72 (99 %)

2º) Pour la dilution $\frac{1}{4\,000}$

$$t = 8,17$$

Cette valeur étant inférieure à la précédente nous pouvons déjà prévoir que le dosage ne sera pas possible pour cette dilution. En revanche on détecte là aussi le silicium.

3º) Pour la dilution $\frac{1}{2\,000}$

$$t = 13,78$$

B) DOSAGE

Les différences observées entre les nombres de coups pour les différentes dilutions sont-elles suffisantes ?

Le test t de Student entre les résultats du papier seul et les résultats de la dilution $\frac{1}{4\,000}$ donne la valeur 0,87 . Cette valeur étant inférieure à 2,03, le dosage de cette dilution est impossible.

Voici les autres résultats de ce test sous forme de tableau. (Tableau IV - 4).

Le tableau IV-4 , montre que les différences entre deux dilutions successives sont significatives. Le dosage est donc possible jusqu'à la dilution $\frac{1}{2\,000}$.

Or, le silicate de sodium pur en solution, de densité 1,33 (36º Be) contient environ 21,5 % en poids de silice soit 10 % en poids de silicium ; c'est-à-dire que dans 0,1 cm^3 de solution non diluée, il y a $13,3.10^{-3}$ g de silicium.

Le dosage est donc possible jusqu'à :

$13,3\ 10^{-3}\ \frac{1}{2}\ 10^{-3} = 6,65.10^{-6}$ g.

papier seul	$\frac{1}{2000}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$
2,43	4,09	4,44	3,78	7,66	13,11	18,85	15,84	16,96	19,26	15,95
$\frac{1}{2\,000}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$	pur

***

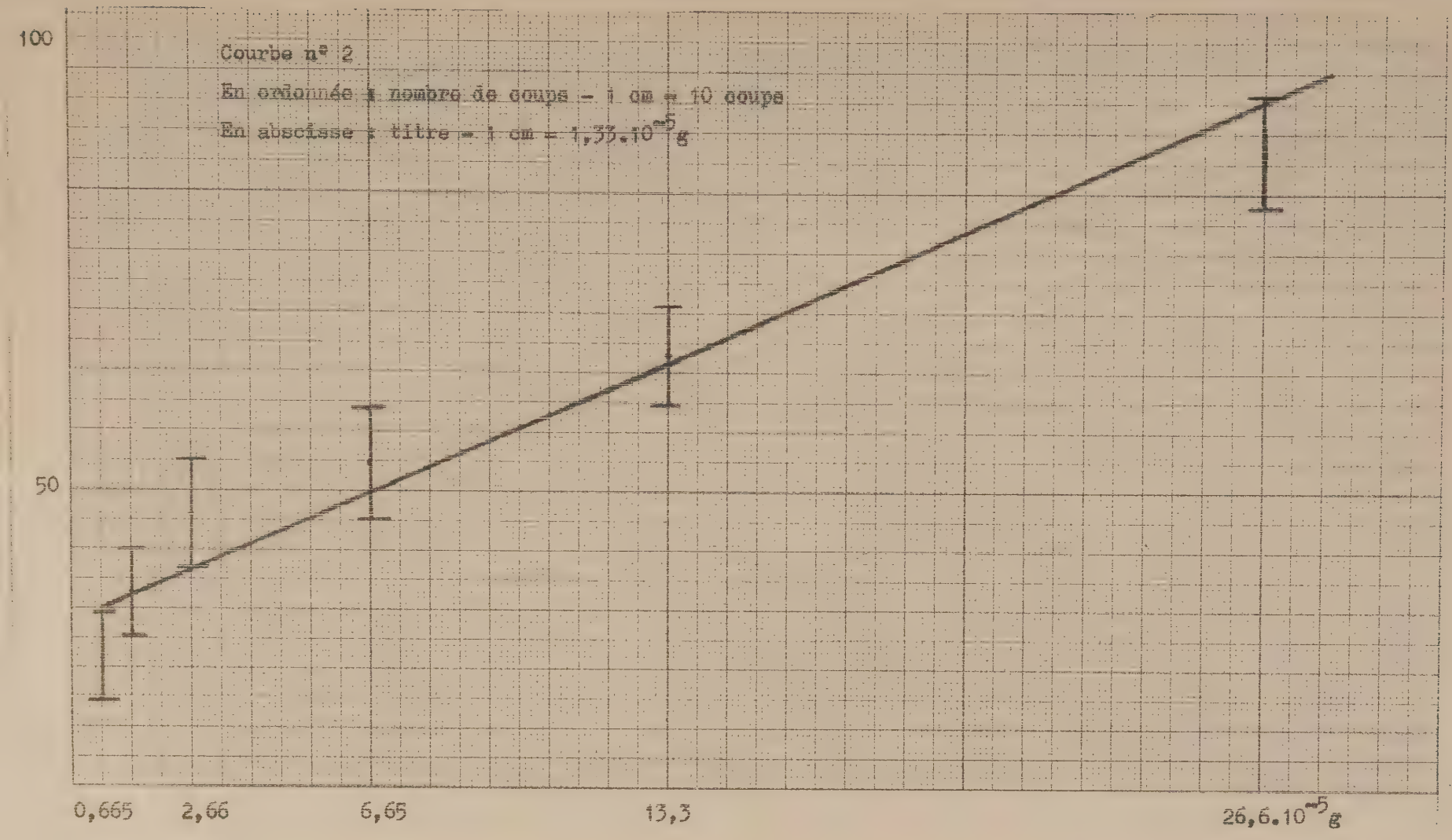
IV - 5 - GRAPHIQUE

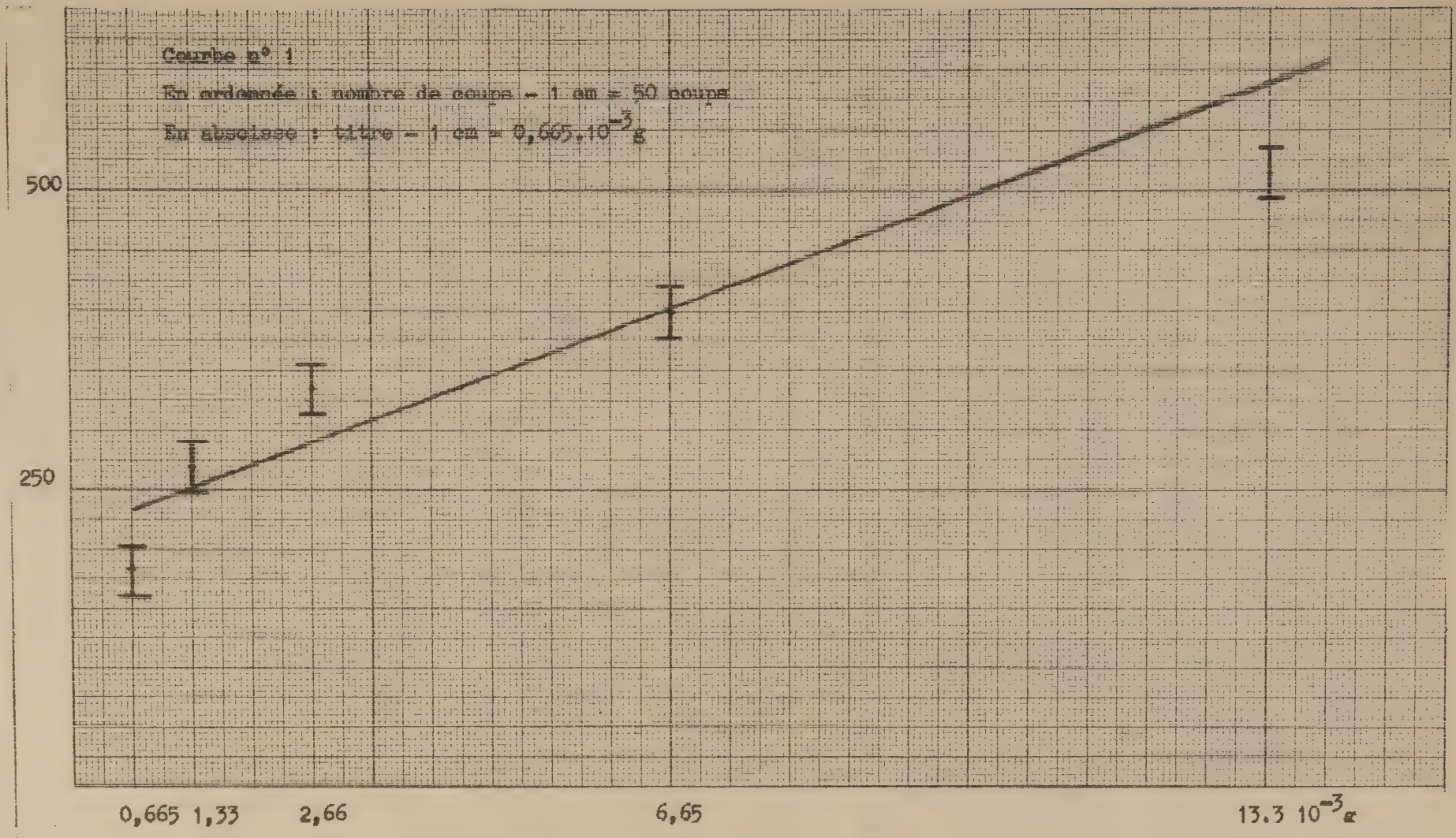
Nous construirons cette seconde courbe d'étalonnage à partir des données suivantes :

	T I. T R E	N coups		
		M	V	σ
Pur	$13,3.\ 10^{-3}$ g	517,83	362,08	19,03
$\frac{1}{2}$	$6,65.10^{-3}$ g	422,75	307,51	17,5
$\frac{1}{5}$	$2,66.10^{-3}$ g	336,98	396,97	19,9
$\frac{1}{10}$	$1,33.10^{-3}$ g	269,15	195,13	13,97
$\frac{1}{20}$	$6,65.10^{-4}$ g	187,93	281,70	16,79
$\frac{1}{50}$	$2,66.10^{-4}$ g	107,75	70,06	8,37
$\frac{1}{100}$	$1,33.10^{-4}$ g	74,33	52,78	7,26
$\frac{1}{200}$	$6,65.10^{-5}$ g	56,33	51,95	7,21
$\frac{1}{500}$	$2,66.10^{-5}$ g	46,20	84,45	9,19
$\frac{1}{1000}$	$1,33.10^{-5}$ g	33,23	77,98	8,83
$\frac{1}{2000}$	$6,65.10^{-6}$ g	22,60	50,70	7,12

La courbe nº 2 donne la limite de sensibilité de la méthode.

*
* *


Courbe n° 2
En ordonnée : nombre de coups - 1 cm = 10 coups
En abscisse : titre = 1 cm = 1,33.10⁻⁵ g
100
50
0,665
2,66
6,65
13,3
26,6.10⁻⁵ g


Courbe n° 1
En ordonnée : nombre de coups - 1 cm = 50 coups
En abscisse : titre - 1 cm = 0,665.10⁻³g
500
250
0,665
1,33
2,66
6,65
13.3 10⁻³g

C O N C L U S I O N S

La quantité minimale de silicium pouvant être dosée en utilisant la première méthode, - dosage de silicium par excitation directe de son spectre caractéristique de rayons X - est de $4,8.10^{-7}$g. Cette méthode est donc plus sensible que la seconde puisque dans celle-ci la quantité de silicium exigée pour le dosage est $6,65.10^{-6}$g.

En revanche, le dosage par fluorescence aux rayons X est plus rapide car, ne faisant pas appel à un mélange, il ne nécessite pas la fastidieuse homogénéisation décrite dans la première technique.

Nous avons vu, dans le dosage par émission directe, que seule une pellicule mince de la pastille participe à la détection et au dosage . Cela autorise l'espoir de pouvoir remplacer le pastille de graphite additionnée de silicium par une pastille de graphite sur laquelle serait collée une coupe histologique d'un organe. Bien entendu, cela suppose que cette préparation puisse supporter l'échauffement produit par le choc des électrons et qu'il ne s'y produise pas de dispersion du silicium éventuellement présent. Cette méthode pourrait donc être utilisée dans les recherches post-mortem de la silicose. Il semble d'autre part que cette technique soit facilement applicable à des dosages de silice dans les roches.

Quant à la méthode par fluorescence, elle paraît être intéressante dans le cas du dosage du silicium dans les liquides d'extraction.

* *
*

B I B L I O G R A P H I E

- BOUZON - Thèse de Sciences - Bordeaux 1965 - Programme d'affinement des structures cristallines par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I.B.M. 1620 -(agitation thermique anisotrope)

2 - CAMPBELL - X Ray yields from elements in the Range Beryllium to aluminium - Nature - Vol. 194 - 1962 - n° 4823 - 76-77

3 - CAMPBELL (Ry. A.S.) - K-X Ray yields from elements of low atomic number. Proceedings of the Royal Society- A - Vol. 274 - 319-342 - 1963

4 - LAMOTTE (M) - Initiation aux méthodes statistiques en biologie - MASSON - Paris - 1948 -

5 - LAMOTTE (M) - Introduction à la Biologie quantitative - MASSON - Paris - 1957.

6 - METCHNIK (N) et TOMLIN (S.E) - On the absolute intersitz of emission of charactéristic X radiations - Proceedings of the Physical Society, 1963, 81, 5ème partie, n° 523 - 956-964

7 - OKKERSE (B) - Consecutive X-ray reflexions in the same perfect crystal.
II - Determination of the refractive index of X-rays - "Philips research reports" - 1965, 20, 377-388

III- Measurement of the intrinsic curnetures of lattice planes - "Philips research Reports" - 1965, 20, 389-394

8 - OKKERSE (B) - Consécutive Lane and Bragg reflexions in the same perfect crystal - Philips Research Reports" - 18, 1963, 413-431

9 - TOMLIN (S.G) - The back-siattiring of electrons from solids - Proceedings of the Physical Society - 1963 - 82 , 3ème partie, n° 527 - 465-466

10 - TUBIANA (M) - DUTREIX (J) - DUTREIX (A) - JOCKEY (P) - Bases physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie - 1963 - MASSON - Paris - 65

11 - SENTENAC-ROUMANOU (H) - "Dosage par fluorescence aux rayons X - Premiers essais d'application aux cas de l'arsenic et du baryum - 20 novembre 1964- BORDEAUX.

* * *